

Том 43, номер 7

Июль 2024



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 43, номер 7, 2024

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Назин Г.М., Казаков А.И., Набатова А.В., Волкова Н.Н., Шилов Г.В.

Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). 6. Период индукции на ранних стадиях реакции в твердом состоянии 3

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

Кинетика термического разложения полиметилметакрилата в окислительной среде 10

Горение, взрыв и ударные волны

Борисенок В.А.

Электрическая модель кинетики детонации взрывчатых веществ 17

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

Методы измерения концентрации электронов в ударных волнах 31

Кусов А.Л., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Козлов П.В., Забелинский И.Е., Левашов В.Ю.

Расчет радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха методом прямого статистического моделирования Монте-Карло 47

Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.

Кондуктивный и конвективный режимы горения гранулированных смесей Ti—C—NiCr 56

Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Михалкин В.Н., Хомик С.В., Черпанова Т.Т.

Роль эффективности соударений с третьим телом в самовоспламенении водородно-воздушных смесей 73

Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Черныш В.И. Цветков Г.И., Шамшин И.О., Измайлова Ю.А., Калинин А.П., Леонтьев А.А., Родионов А.И.

Каталитическое воспламенение смесей дейтерий—воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм 83

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

Нейтрализация серосодержащих газов при фильтрационном горении углей 91

Химическая физика биологических процессов

Крупянский Ю.Ф., Коваленко В.В., Лойко Н.Г., Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Попов А.Н.

Структура ДНК в анабиотических и мумифицированных клетках Escherichia coli 102

УДК 544.431.7+547.332

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 6. ПЕРИОД ИНДУКЦИИ НА РАННИХ СТАДИЯХ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. Г. М. Назин, А. И. Казаков*, А. В. Набатова, Н. Н. Волкова, Г. В. Шилов

ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 09.07.2023;

после доработки 27.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

Гравиметрическим методом изучена кинетика термического разложения соединения FOX-7 при температуре 155 °С в полуоткрытой системе в атмосфере воздуха и степени заполнения сосуда веществом в интервале 0.03–0.72 г/см³. Обнаружено, что при максимальном отношении m/V на ранних стадиях реакции наблюдается период индукции, во время которого скорость потери массы образца в десятки раз меньше скорости разложения FOX-7 в твердой фазе. С уменьшением m/V период индукции сокращается и при $m/V = 0.04$ г/см³ исчезает совсем. Установлено, что появление периода индукции связано с тем, что нитроновая кислота, которая является единственным продуктом первой стадии разложения FOX-7, хорошо адсорбируется на поверхности кристаллов FOX-7, при этом практически полностью теряя свою реакционную способность. Найдено, что до окончания процесса адсорбции распад FOX-7 идет без образования газообразных продуктов, и скорость реакции не фиксируется гравиметрическим методом, пригодным для изучения кинетики реакции на ранних стадиях разложения FOX-7.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, разложение при низких температурах, период индукции.

DOI: 10.31857/S0207401X24070015

1. ВВЕДЕНИЕ

Предыдущие работы авторов по кинетике термического разложения соединения FOX-7 показали уникальность механизма его деструкции, которая заключается в том, что процесс может одновременно происходить в твердой и газовой фазах. Интерес представляет и определение вкладов этих реакций в суммарную скорость разложения. На рис. 1 показана схема начальных стадий процесса разложения соединения FOX-7, предложенная в работе [1] на основе квантово-химических расчетов и экспериментальных данных. Первая стадия процесса разложения в этой схеме – мономолекулярная изомеризация соединения FOX-7 в нитроновую кислоту (**1**). В газовой фазе гомогенный распад продукта **1** невозможен, поскольку поворот ОН-группы вокруг двойной связи C=N требует большой энергии активации [2]. Однако эта реакция легко идет по ионному механизму через ионизацию или автопротолиз кислоты, и поэтому высокая скорость разложения

вещества **1** может наблюдаться в конденсированной фазе или в парах за счет гетерогенной реакции на поверхности сосуда [1, 3].

Продукт **1** – это структурный изомер FOX-7, и его физические свойства должны быть подобны свойствам FOX-7. Можно ожидать, что вещество **1** будет представлять собой высокоплавкое соединение с примерно такой же упругостью паров и такой же способностью к образованию водородных связей, как у FOX-7. Сходство структур может быть причиной того, что пары вещества **1**, образующиеся при разложении FOX-7, будут хорошо адсорбироваться на поверхности кристаллов FOX-7. Из-за образования водородных связей эта адсорбция будет носить характер однослойной хемосорбции. Диффузия молекул вещества **1** в таком слое затруднена, и бимолекулярные реакции между ними (автопротолиз и последующее разложение) будут сильно замедлены. Кроме того, в результате адсорбции значительно уменьшится давление паров **1** в сосуде,

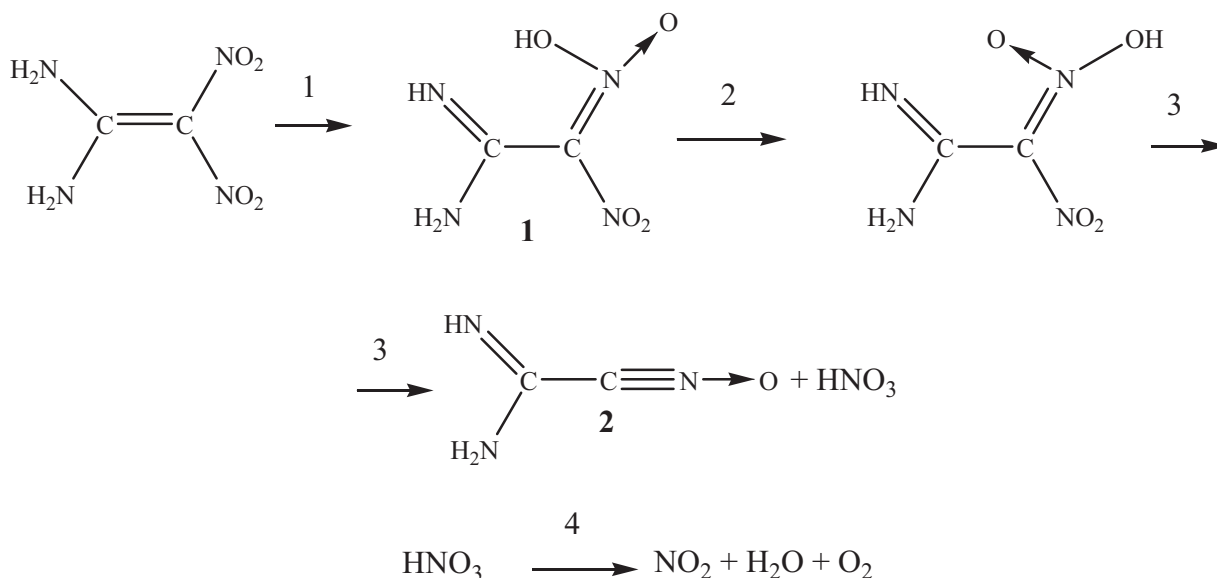


Рис. 1. Схема начальных стадий разложения соединения FOX-7.

и при больших отношениях массы навески m к объему сосуда V , m/V , реакция разложения соединения **1** в газовой фазе практически прекратится. Таким образом, адсорбция приведет к тому, что единственным продуктом разложения FOX-7 будет вещество **1**, находящееся в адсорбированном состоянии.

Из-за отсутствия газообразных продуктов, которые могли бы получаться при разложении **1**, все методы, основанные на измерении давления, не будут регистрировать реакцию разложения FOX-7. В результате на кинетической кривой разложения FOX-7, записанной этими методами, появится период индукции, связанный с ингибированием реакции разложения, но не самого соединения FOX-7, а его первичного продукта **1**. Длительность периода индукции зависит от адсорбционной емкости кристаллов FOX-7. Ввиду того, что эта емкость, даже с учетом внутренней поверхности кристалла, невелика, период индукции может наблюдаться только на самых ранних стадиях разложения.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы экспериментально измерить скорость разложения FOX-7, начиная с глубины превращения, равной 0.01%, что позволило бы проверить прогноз о существовании периода индукции на ранних стадиях реакции, сделанный на основании известного механизма разложения FOX-7 и предположения об адсорбции промежуточного продукта **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе образец FOX-7 имел размер кристаллов около 10^{-5} см и насыпную плотность не более 1 г/см³. После очистки этого образца методом возгонки оба этих показателя не изменялись.

Измерение скорости разложения на глубине реакции 0.01% возможно только при достаточно низких температурах, когда время достижения 0.01%-ного распада будет по крайней мере на порядок больше времени прогрева образца. Исходя из этого требования, опыты проведены при температурах не выше 170 °С. В работе [4] для константы скорости разложения FOX-7 в твердой фазе получено выражение

$$k_{\text{тв}}[\text{с}^{-1}] = 10^{11.3} \exp(-160 \cdot 10^3 / RT) \quad \text{при } R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (1)$$

из которого следует, что время разложения образца на глубину 0.01% при 170 °С равно 80 мин — много больше времени прогрева (5 мин).

Реакцию проводили в полуоткрытой системе в атмосфере воздуха в ампуле объемом 0.8–0.9 см³ с пробкой, имеющей отверстие ~1 мм² для свободного выхода газообразных продуктов. Скорость реакции измеряли гравиметрическим методом. Этот метод имеет достаточно высокую чувствительность и в режиме периодического взвешивания позволяет проводить опыты большой длительности. Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛР-20, имеющих чувстви-

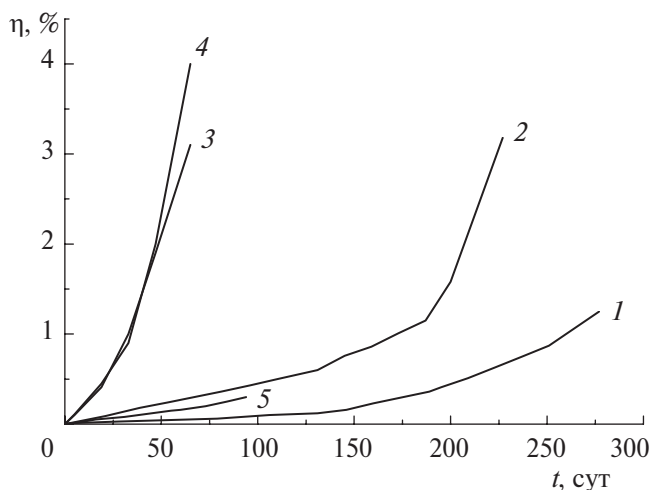


Рис. 2. Кинетические кривые разложения FOX-7 при температуре 155 °С. Цифры у кривых соответствуют номерам опытов из табл. 1.

тельность 0.05 мг. В качестве термостата использовали сушильный электрошкаф СНОЛ-И4М, в котором температура поддерживается с точностью ± 0.2 град.

Для исключения вклада испарения и распада паров FOX-7 в общую скорость разложения необходимо использовать большие отношения m/V_0 , где V_0 — объем сосуда, не занятый образцом. Именно из этого объема происходит испарение FOX-7 и продуктов его разложения, в нем же идет разложение паров этих веществ. Основной опыт проведен при температуре 155 °С и $m/V = 0.72$ г/см³. Также были проведены опыты при более низких отношениях m/V и более высокой температуре 170 °С.

Условия проведения опытов и результаты изменений приведены в табл. 1. Кинетические кривые разложения при 155 °С в координатах “ η , степень превращения (%) — t , время (сут)” приведены на рис. 2. В таблице m — масса образца; V — объем ампулы; $V_{\text{обр}}$ — объем образца при насыпной плотности в 1 г/см³; $V_0 = V - V_{\text{обр}}$ — объем ампулы, не занятый образцом; $k_{\text{тв}}$ и $k_{\text{г}}$ — константы скорости разложения FOX-7 в твердой и газовой фазах; $P_{\text{упр}}$ — давление насыщенного пара FOX-7; $m_{\text{г}}$ — число молей FOX-7 в объеме V_0 ; $m_{\text{тв}}$ — число молей FOX-7 в твердой фазе; $W_{\text{г}} = k_{\text{г}}m_{\text{г}}$ — скорость разложения в парах; $W_{\text{тв}} = k_{\text{тв}}m_{\text{тв}}$ — скорость разложения в твердой фазе; $\tau_{0.1}$ — время разложения образца на глубину 0.1%.

Из рис. 2 и данных табл. 1 видно, что при значениях m/V , равных 0.72 и 0.17 г/см³ (кривые 1

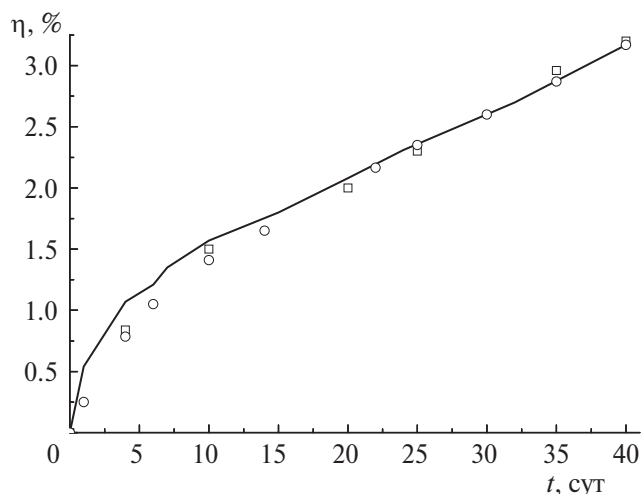


Рис. 3. Кинетическая кривая разложения FOX-7 при температуре 170 °С, построенная по результатам опыта № 6 и данным табл. 1; данные опыта № 7 — □, данные опыта № 8 — ○.

и 2) наблюдается хорошо выраженный период индукции — длительный участок с низкой скоростью, после которого за сравнительно небольшое время скорость реакции многократно возрастает. Длительность периода индукции ($\tau_{\text{инд}}$) в опыте с максимальным отношением m/V составляет 110 сут. За это время масса образца уменьшается на 0.1%. При уменьшении m/V период индукции $\tau_{\text{инд}}$ сокращается, и при $m/V < 0.04$ г/см³ он вырождается в участок с плавным увеличением скорости реакции.

Необходимо отметить, что во всех опытах линейным участкам кинетических кривых предшествует “начальный скачок” уменьшения массы, Δm_0 . Величина Δm_0 достигает 0.2–0.3%, длительность — 3–5 сут. Во избежание пересечения кинетических кривых этот “скачок” на рис. 2 не показан.

При нагревании до 170 °С (рис. 3) первичный участок, характеризующийся быстрой потерей массы образца, выражен значительно сильнее, чем при 155 °С. Величина Δm_0 достигает 1%. После завершения этого примесного процесса реакция идет с постоянной скоростью, не зависящей от отношения m/V .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главный экспериментальный результат исследования заключается в том, что реакция разложения FOX-7 в твердой фазе на ранних стадиях имеет, как и предсказано на основании ее механизма, период индукции. Наибольшая длитель-

Таблица 1. Экспериментальные результаты и расчетные параметры реакции разложения FOX-7 в различных условиях, соответствующие опытам № 1–8

Параметры	Значения параметров							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5*	№ 6	№ 7	№ 8
$T, ^\circ\text{C}$	155					170		
$m, \text{г}$	0.61	0.138	0.0317	0.122	0.20	0.61	0.155	0.2175
$V, \text{см}^3$	0.85	0.8	0.9	10.5	0.9	0.85	0.8	0.4
$V_{\text{обр}}, \text{см}^3$	0.61	0.138	0.0317	0.122	0.20	0.61	0.155	0.2175
$V_o, \text{см}^3$	0.24	0.66	0.87	10.4	0.7	0.24	0.65	0.18
$m/V, \text{г/см}^3$	0.718	0.172	0.035	0.107	0.222	0.718	0.194	0.544
$k_{\text{г}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ [3]	0.52					2.1		
$k_{\text{тв}} \cdot 10^8, \text{с}^{-1}$ [4]	0.4					2.0		
$P_{\text{упр}}, \text{Торр}$ [3]	3.1					5.1		
$m_{\text{г}} \cdot 10^8, \text{моль}$	2.7	7.6	9.8	120	0.6	4.5	12	3.3
$m_{\text{тв}} \cdot 10^3, \text{моль}$	4.1	0.93	0.21	0.8	1.3	4.1	1.0	1.5
$W_{\text{г}} \cdot 10^{14}, \text{моль/с}$	1.4	3.9	5.1	62	0.36	9.4	25	6.9
$W_{\text{тв}} \cdot 10^{11}, \text{моль/с}$	1.6	0.45	0.084	0.0036	0.54	820	200	3.0
$10^4 w_{\text{г}}/w_{\text{тв}}$	8.7	84	600	4000	70	0.1	1	2
$\tau_{\text{инд}}, \text{сут}$	130	90	—	—	75	Нет	Нет	Нет
$\tau_{0.1}, \text{сут}$	3	3	3	3	3	0.58	0.58	0.58
Расчет по выражению (1):								
$\tau_{0.1}, \text{сут}$	110	22	—	—	32	~0.7	~0.7	~0.75
Эксперимент:								
$P_{\text{упр}}^{**}, \text{Торр}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
$10^3 k_{\text{г}}^{**}, \text{с}^{-1}$	1	1	1	1	1			
$m_{\text{г}}^{**} \cdot 10^9, \text{моль}$	0.9	2	3	38	2.1			
$W_{\text{г}}^{**} \cdot 10^{11}, \text{моль/с}$	0.09	0.2	300	380	0.21			
$W_{\text{г}}^{**}/W_{\text{тв}}$	0.056	0.54	3.57	105	0.37			

Примечание. Обозначения в первом столбце объяснены в тексте.

* Образец, очищенный возгонкой.

** Данные для соединения 1.

ность периода индукции ($\tau_{\text{инд}}$) наблюдается в опыте № 1 при $m/V = 0.72 \text{ г/см}^3$ (см. табл. 1) и составляет более 100 сут. Потеря массы при этом составляет 0.1%. Для реакции разложения FOX-7 в твердом состоянии время превращения на 0.1% ($\tau_{0.1}$) равно 3 сут (табл. 1). Таким образом, наблюдаемая скорость распада образца в периоде индукции в 30 раз меньше истинной скорости реакции.

Тот факт, что в периоде индукции происходит небольшая потеря массы, можно объяснить сублимацией и выходом паров FOX-7 из реакционного сосуда. Испарение идет из объема V_o , в котором пары имеют свободный доступ к поверхности ампулы, и поэтому скорость испарения зависит от величины этого объема. Чем меньше V_o , тем меньше скорость испарения. Кроме того, на скорость уменьшения массы может влиять распад FOX-7 в газовой фазе. Для оценки вклада этой

реакции в изменение массы образца необходимо знать упругость паров соединения FOX-7, константу скорости реакции в газовой фазе и объем V_o , в котором в основном и протекает разложение паров FOX-7. Все необходимые для расчета величины известны [1, 3, 4] и приведены в табл. 1. Результаты расчета, представленные в этой же таблице, показывают, что в опыте № 1 скорость газофазной реакции разложения ($W_{\text{г}}$) на три порядка меньше скорости разложения FOX-7 в твердой фазе ($W_{\text{тв}}$). Поэтому разложение FOX-7 в парах не может быть причиной изменения веса в периоде индукции в этом опыте.

При уменьшении отношения m/V в 4 раза (опыт № 2), скорость реакции на линейном участке возрастает примерно в 5 раз, а период индукции сокращается вдвое. Вклад газофазного распада FOX-7 в скорость на линейном участке по-прежнему остается незначительным, а ее уве-

личение можно объяснить ростом скорости испарения FOX-7 из сосуда при увеличении свободного объема V_0 . Однако испарение не может влиять на $\tau_{\text{инд}}$. Явная зависимость этой величины от V_0 указывает на связь $\tau_{\text{инд}}$ с реакциями, идущими в газовой фазе. Самой эффективной из этих реакций является гетерогенный распад продукта **1** на стенке сосуда.

Равновесное давление ($P_{\text{равн}}$) паров вещества **1** над адсорбентом должно быть значительно меньше упругости паров FOX-7. Константа скорости гетерогенной реакции продукта **1** в паровой фазе по приближенным оценкам, сделанным на основании данных работ [4–6], должна быть как минимум на 4 порядка выше, чем у реакции разложения FOX-7 в газовой фазе. То же самое касается сравнения констант скорости разложения соединений FOX-7 и **1** в твердом состоянии. Для проведения оценочных расчетов примем, что при температуре 155 °С для соединения **1** $k_r = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $P_{\text{равн}} = 0.1$ Торр. Результаты расчета показывают (табл. 1), что в опыте № 1 при $m/V = 0.72 \text{ г/см}^3$ скорость разложения соединения **1** в парах (W_r^{**} в обозначениях табл. 1), составляет 6% от скорости разложения FOX-7 в твердой фазе, $W_{\text{тв}}$. При уменьшении отношения m/V в 4 раза (опыт № 2) эта цифра увеличивается до 50%, и при дальнейшем уменьшении m/V скорость распада вещества **1** в парах становится уже в разы больше $W_{\text{тв}}$. Газофазный распад соединения **1** конкурирует с адсорбцией, уменьшая долю адсорбированного вещества **1** и тем самым сокращая $\tau_{\text{инд}}$. При некотором значении $W_r^{**} > W_{\text{тв}}$ период индукции должен “исчезнуть”. Этот модельный расчет дает возможность объяснить зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от отношения m/V ростом скорости гетерогенной реакции распада паров вещества **1** при увеличении V_0 . Опыт № 3 показывает, что при $m/V < 0.04 \text{ г/см}^3$ период индукции не фиксируется, вырождаясь в участок с плавным нарастанием скорости.

При температуре 170 °С (рис. 3, опыты № 6–8) увеличивается Δm_0 – изменение массы образца в начальном побочном процессе, который связан с десорбцией атмосферных газов и воды с поверхности кристаллов образца FOX-7 [3]. Причиной увеличения Δm_0 до 1% вместо 0.2–0.3% при температуре 155 °С может быть полиморфный переход $\beta \rightarrow \gamma$, протекающий при 165 °С. Этот переход сопровождается перестройкой кристаллической решетки, что способствует выходу летучих при-

месей из микроскопических газовых пузырьков, захваченных кристаллической решеткой [3].

Длительность побочной реакции при 170 °С составляет ~5 сут. За это время степень превращения FOX-7 достигнет 1%. Поэтому можно полагать, что еще до окончания побочного процесса период индукции закончится и разложение FOX-7 начнет идти с обычной скоростью твердофазной реакции, определяемой уравнением (1). Необходимо также учитывать, что в отсутствие адсорбции внешняя поверхность образца будет быстро покрыта пленкой продуктов газофазного распада FOX-7 [1, 3], после чего сублимация и газофазная реакция разложения FOX-7, так же как и его испарение из сосуда, прекратятся. Наблюдаться будет только реакция разложения в твердой фазе, скорость которой, по крайней мере на ранних стадиях, не зависит от отношения m/V [4].

В опытах № 6–8 время разложения FOX-7 на 0.1% ($\tau_{0.1}$) на участке с постоянной скоростью составляет 43 ч, что втрое превышает расчетную величину $\tau_{0.1} = 14$ ч. Следует, однако, учесть, что после окончания периода индукции разложение FOX-7 должно идти по схеме (рис. 1), включающей распад продукта **1** на нитрилоксид **2** и HNO_3 . В полуоткрытых системах азотная кислота испаряется, а вещество **2** остается в твердом остатке. Потеря массы вследствие улетучивания HNO_3 составляет 40%, и изменение массы образца на 1% будет соответствовать изменению глубины реакции на 2.5%. С учетом этого замечания получаем $\tau_{0.1} \approx 17$ ч. Таким образом, при 170 °С время разложения образца FOX-7 на 0.1%, а значит и константа скорости реакции, измеренные гравиметрическим методом и рассчитанные по уравнению (1), практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании кинетики разложения соединения FOX-7 гравиметрическим методом при температуре 155 °С установлено, что в сосуде с объемом $V = 0.8 \text{ см}^3$ при $m/V = 0.72 \text{ г/см}^3$ на глубине реакции до 0.1% в течение 100 сут наблюдается период индукции ($\tau_{\text{инд}}$), во время которого скорости потери массы образца в десятки раз меньше скорости разложения FOX-7. Появление периода индукции можно считать следствием адсорбции нитроновой кислоты (**1**) – первичного продукта разложения FOX-7 – на поверхности кристаллов FOX-7. Адсорбция сильно снижает

реакционную способность вещества **1**, в результате чего распад FOX-7 ограничивается накоплением этого продукта в адсорбированном состоянии и не сопровождается образованием газообразных продуктов. При снижении отношения m/V , которое происходит за счет уменьшения массы образца m , $\tau_{\text{инд}}$ сокращается, так как при увеличении свободного объема растет скорость гетерогенной реакции разложения паров **1** на стенке сосуда. Из-за конкуренции этой реакции с адсорбцией, количество адсорбированного вещества **1** снижается, и при $m/V < 0.04$ г/см³ период индукции не фиксируется.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
2. Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 10. С. 980.
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n10ABEH004053>
3. Назин Г.М., Казаков А.И., Ларинова Т.С. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 5. С. 12.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X24050027>
4. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070050>
5. Hodge E.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 5. P. 2341.
6. Химия нитро- и нитрозогрупп / Пер. с англ; под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1972. Ч. 1.

KINETICS OF DECOMPOSITION OF 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHYLENE (FOX-7). 6. THE INDUCTION PERIOD AT THE EARLY STAGES OF THE REACTION IN THE SOLID STATE

G. M. Nazin, A. I. Kazakov*, A. V. Nabatova, N. N. Volkova, G. V. Shilov

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

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

The kinetics of thermal decomposition of FOX-7 compound at 155 °C under semi-open conditions in vessels with a volume of $V = 0.8\text{--}0.9\text{ cm}^3$ in an air atmosphere and the degree of filling of the vessel with substances $m/V = 0.03\text{--}0.72\text{ g/cm}^3$ has been studied by gravimetric method. It was found that at the largest m/V , an induction period is observed at the early stages of the reaction, during which the rate of mass loss of the sample is ten times less than the rate of decomposition of FOX-7 in the solid phase. With a decrease in m/V , the induction period is shortened and at $m/V = 0.04\text{ g/cm}^3$ disappears altogether. The appearance of the induction period is due to the fact that nitronic acid, which is the only product of the first stage of decomposition of FOX-7, is well adsorbed on the surface of FOX-7 crystals. At the same time, it almost completely loses its reactivity. As a result, until the end of the adsorption process, the decomposition of FOX-7 proceeds without the formation of gaseous products, and the reaction rate is not fixed by the gravimetric method suitable for studying the kinetics of the reaction at the early stages of decomposition FOX-7.

Keywords: 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene, decomposition at low temperatures, induction period.

REFERENCES

1. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, T.K. Goncharov, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova, A.V. Shastin, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 483 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030283>
2. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov. Russ. Chem. Rev. **78**, 903 (2009).
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n10ABEH004053>
3. Nazin G.M., Kazakov A.I., Larikova T.S., Nabatova A.V., Volkova N.N., Kinetics of decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7). 5. Vapor pressure and reaction in the gas phase, Russ. J. Phys. Chem. B **18**, 663 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124700118>
4. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, T.K. Goncharov, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova, A.V. Shastin, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 604 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040059>
5. Hodge E.B. // J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2341 (1951).
6. The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Ed. by Feuer H., (Interscience Publishers, New York—London—Sidney—Toronto, 1969, Part 1).

УДК 662.611

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

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

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

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

Поступила в редакцию 11.09.2023;
после доработки 09.11. 2023;
принята в печать 20.11.2023

С помощью термогравиметрического анализа определены кинетические константы термического разложения полиметилметакрилата (ПММА) в окислительной среде в широком диапазоне скоростей нагрева образцов. Значения кинетических констант разложения ПММА определены по методу Киссинджера. Показано, что с увеличением степени разложения полимера константа скорости снижается при постоянном значении температуры.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, кинетика, термическое разложение, термогравиметрический анализ, кислород.

DOI: 10.31857/S0207401X24070025

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие широкого использования пластика объем его производства постоянно растет. Для утилизации пластиковых отходов разрабатываются различные технологии переработки [1]. Одним из распространенных видов пластика является полиметилметакрилат (ПММА). Благодаря своим уникальным свойствам ПММА широко применяется в различных областях: экраны, оптические фильтры, декоративные материалы и др. [2]. Также ПММА используют в качестве модельного горючего для изучения процессов газификации [3, 4] и пиролиза [5]. Газификация горючего в низкотемпературном газогенераторе протекает в условиях фильтрации высокотемпературных газов. Закономерности фильтрации через пористое горючее аналогичны фильтрационному горению твердых топлив [6, 7].

Математическое моделирование процесса газификации горючих веществ основано на исходных данных о скоростях химических реакций разложения. Известно [8–10], что режим и скорость термодеструкции веществ определяются температурными условиями процесса. Для измерения скорости реакции процесса широко применяется метод термогравиметрического анализа

(ТГА) [11–13]. Для определения теплоты химической реакции используют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [14–16].

Применение изделий из ПММА накладывает требования по пожаробезопасности, поэтому проводятся исследования по термическому разложению ПММА [17–19]. Исследованию кинетических закономерностей разложения ПММА в инертных средах посвящены работы – в среде аргона [20–22], в среде азота [23–25]. При возгорании термическое разложение полимера проходит, как правило, в присутствии воздуха. На начальном этапе разложения одновременно протекают реакции термического разложения и окисления как полимера, так и его продуктов разложения. Окисление продуктов разложения полимера приводит к выделению теплоты и дальнейшему ускорению процесса термического разложения полимера. Экспериментально полученные данные необходимы для верификации математических моделей этих процессов. Поэтому цель данной работы – определение кинетических характеристик термического разложения ПММА в кислородсодержащей среде в широком диапазоне скоростей нагрева образца.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении измерений методом ТГА использовали образцы полиметилметакрилата марки Дакрил 81 (“Экструдер”, РФ). Структурная формула материала — $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$. Масса навесок для синхронного термоанализатора STA 449 F5 (Netzsch, Germany) составляла около 1 мг. Обработка данных термогравиметрического анализа проводили с помощью ПО Proteus (Netzsch, Germany). Измерения проводились в потоке кислорода, расход газа составлял 50 мл/мин. Навески ПММА в корундовых тиглях нагревались от 300 до 800 К со скоростями 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин. Погрешности измерения массы и температуры составляли ± 0.5 мкг и 5 К соответственно. Основными характеристиками термической конверсии навесок ПММА считали потерю массы и величину теплового потока.

Значения кинетических характеристик термического разложения ПММА определялись в рамках метода Киссинджера [26–28]:

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

где T — температура, соответствующая значению глубины превращения, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; E — энергия активации, Дж/моль; k_0 — предэкспоненциальный множитель, 1/с; β — скорость нагрева, К/с.

Согласно приведенному выше выражению реализуется линейная зависимость левой части от обратной температуры. Угловой коэффициент такой линейной функции позволяет рассчитать энергию активации, а свободный коэффициент — вычислить предэкспонент [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые изменения массы при термическом разложении образцов ПММА в потоке окислителя. В окислительной среде происходит полное разложение образцов ПММА в диапазоне температур 550–700 К. По мере прогрева навески происходит разложение образца ПММА на простые вещества. Одновременно с разложением полимера протекают реакции окисления как продуктов разложения, так и самого ПММА. Из рис. 1 видно, что с увеличением скорости нагрева кривая разложения сдвигается в область более высоких температур. В потоке окис-

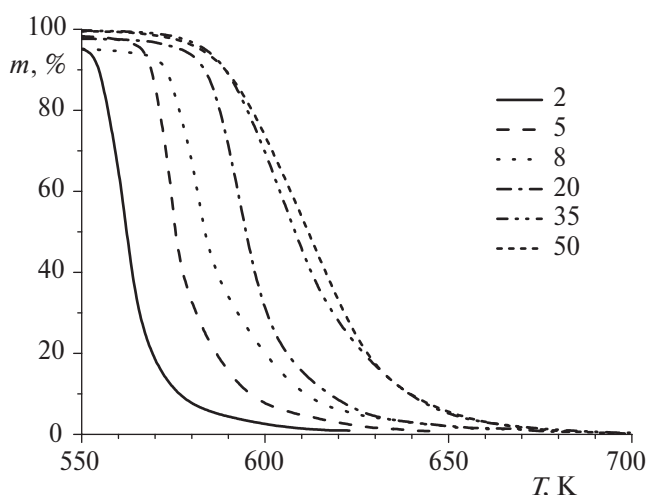


Рис. 1. Кривые изменения массы при термическом разложении ПММА в потоке окислителя. Числа у кривых — скорости нагрева в К/мин.

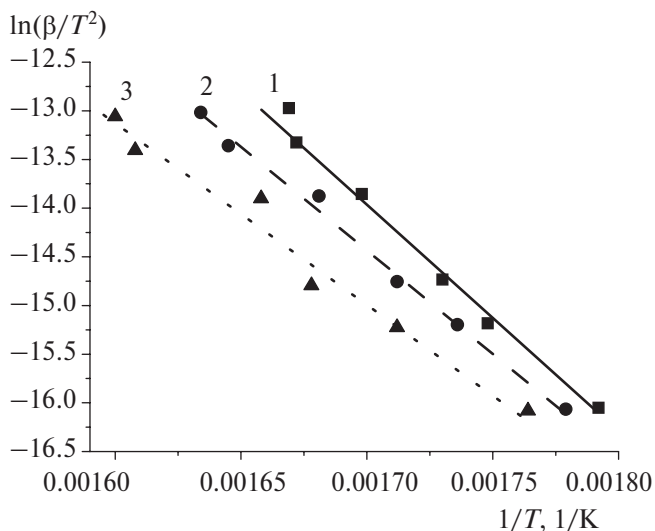


Рис. 2. Кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения ПММА: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 75%, для определения кинетических характеристик его разложения в потоке окислителя.

лителя навески ПММА полностью разлагаются при достижении температур, равных 615, 640, 675, 680, 695 и 700 К для скоростей нагрева в 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин соответственно. Сдвиг температуры окончания этого процесса при увеличении скорости нагрева в рамках термогравиметрического анализа в основном связан с инерционностью системы.

На рис. 2 представлены кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения ПММА (25, 50 и 75%) для определения кинетических констант его термического разложения в окислительной среде. Символами

Таблица 1. Значения кинетических констант термического разложения ПММА в окислительной среде при разных значениях степени его превращения

Степень превращения, %	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
25	193.3	$1.56 \cdot 10^{15}$
50	172.7	$1.28 \cdot 10^{13}$
75	150.2	$6.53 \cdot 10^{10}$

(квадрат, кружок, треугольник) обозначены экспериментально полученные значения. Из рисунка видно, что зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ имеют практически линейный характер и могут быть аппроксимированы по методу Киссинджера. Угловым коэффициентом линейной функции позволяет рассчитать энергию активации, а свободный коэффициент — вычислить предэкспонент. Результаты расчета кинетических констант разложения образцов ПММА представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что энергия активации термораспада ПММА снижается с 193.3 до 150.2 кДж/моль с ростом степени превращения от 25 до 75%. Аналогичная тенденция характерна для изменения значений предэкспонента. Эта величина также снижается с ростом степени превращения ПММА. Данные табл. 1 позволяют оценить константу скорости реакции разложения ПММА в окислительной среде.

В табл. 2 представлены значения кинетических констант разложения ПММА в воздушной среде, полученные в работе [30]. В этой работе исследовали термическое разложение образцов ПММА с молекулярной массой, равной 150–180 кг/моль, в воздушной среде при скоростях нагрева в диапазоне от 5 до 20 К/мин (с шагом в 5 К/мин). Расчет кинетических констант проводили с использованием генетического алгоритма. Авторы работы [30] предложили описывать процесс разложения ПММА четырьмя последовательными реакциями. В этом случае самая медленная реакция является лимитирующей. Из четырех пред-

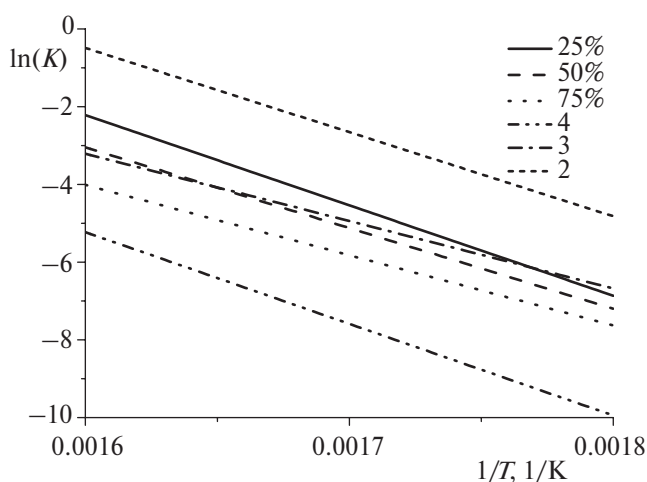


Рис. 3. Кривые температурной зависимости $\ln(K) = \ln(k_0) - E/RT$, где K — константа скорости реакции разложения ПММА, k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, T — температура, R — универсальная газовая постоянная.

ложенных реакций третья стадия приводит к максимальному выходу газообразных продуктов реакции при разложении вещества.

На рис. 3 представлены кривые температурной зависимости $\ln(K) = \ln(k_0) - E/RT$, где K — константа скорости реакции разложения ПММА. Так как порядок реакции разложения близок к единице, то константы скорости (кроме первой реакции из табл. 2) можно сравнивать друг с другом. На этом рисунке показаны константы скорости разложения для степеней превращения 25, 50 и 75%, а также данные последовательных реакций из работы [30] (цифрами 2–4 обозначены номера реакций в порядке представления в табл. 2). Видно, что с увеличением степени разложения ПММА константа скорости снижается при постоянном значении температуры. Таким образом, процесс разложения ПММА происходит со снижением скорости. Поэтому при моделировании процесса разложения ПММА для относительно небольших степеней разложения целесообразно использовать значение константы скорости, полученной для степени разложения 25%. А для моделирования

Таблица 2. Значения кинетических констант термического разложения ПММА в воздушной среде [30]

Номер реакции	Скорость нагрева навесок, К/мин	Молярная масса, кг/моль	Порядок реакции	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
1	5, 10, 15, 20	150–180	3.90	158	$1 \cdot 10^{16}$
2			0.75	180	$6.76 \cdot 10^{14}$
3			0.90	144	$4.47 \cdot 10^{10}$
4			0.74	196*	$1.29 \cdot 10^{14*}$

*Лимитирующая стадия.

всего процесса — использовать константу скорости, полученную для степени разложения 50%.

Из рис. 3 видно, что константа скорости третьей реакции из работы [30] практически совпадает с константой, полученной в настоящей работе. Значение константы скорости второй реакции немного выше общих данных. Так как авторы работы [30] предложили описывать процесс четырьмя последовательными реакциями, то самая медленная реакция — лимитирующая стадия, которая определяет скорость процесса в целом. Самая медленная — четвертая реакция, поэтому она и является лимитирующей. Значение константы скорости лимитирующей реакции несколько ниже, чем получено в настоящей работе. Однако, как упоминалось выше, из четырех предложенных реакций третья стадия приводит к максимальному выходу газообразных продуктов при разложении вещества. Поэтому можно пренебречь последней стадией (общий выход газообразных продуктов разложения не превышает 6%) и принять за лимитирующую стадию третью реакцию. Можно видеть, что полученные в настоящей работе результаты находятся в хорошем согласии с результатами ранее выполненных исследований. При этом описывать процесс одной брутто-реакцией гораздо проще, чем несколькими стадиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках термогравиметрического анализа определены кинетические характеристики термического разложения образцов ПММА в окислительной среде. В качестве фильтрующего газа использовали кислород. Скорость нагрева навесок составляла 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин. Значения кинетических констант разложения образцов ПММА определены по методу Киссинджера. Для степеней превращения вещества, равных 25, 50 и 75%, значения энергии активации термораспада ПММА составляют 193.3, 172.7 и 150.2 кДж/моль соответственно, а значения предэкспоненциального коэффициента для аналогичных условий — $1.56 \cdot 10^{15}$, $1.28 \cdot 10^{13}$ и $6.53 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Полученные данные хорошо соответствуют результатам ранее выполненных исследований.

Показано, что с увеличением степени разложения полимера константа скорости снижается при постоянном значении температуры. Поэтому при моделировании процесса разложения ПММА

в воздушной среде для небольших степеней разложения целесообразно использовать кинетические характеристики, полученные для степени разложения 25%. А для моделирования всего процесса — использовать данные, полученные для степени разложения 50%.

Исследование выполнено в рамках госзадания FFSG-2024-0016 (регистрационный номер 124020500064-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eriksen M.K., Christiansen J.D., Daugaard A.E. et al. // J. Waste Manag. 2019. V. 96. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>
2. Xi G.X., Song S.L., Liu Q. // Thermochim. Acta. 2005. V. 435. № 1. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.005>
3. Salganskaya M.V., Zaichenko A.Yu., Podlesniy D.N. et al. // Acta Astronaut. 2023. V. 204. P. 682. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.08.039>
4. Salgansky E.A., Lutsenko N.A. // Aerosp. Sci. Technol. 2021. V. 109. № 106420. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.
6. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.
7. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 65.
8. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
9. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010174>
10. Tereza A.M., Kozlov P.V., Gerasimov G.Ya. et al. // Acta Astronaut. 2023. V. 204. P. 705. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
11. Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 790.
12. Sieradzka M., Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A. // Fuel. 2022. V. 330. № 125566. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
13. Жуйков А.В., Глушков Д.О. // ХТТ. 2022. № 5. С. 45. <https://doi.org/10.31857/S0023117722050115>
14. Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
15. Shen H., Qiao H., Zhang H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. Pt 1. № 137905. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
16. Ramirez-Gutierrez C.F., Lujan-Cabrera I.A., Valencia-Molina L.D. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. № 104188.

- <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
17. *Lopez G., Artetxe M., Amutio M. et al.* // Chem. Eng. Process. 2010. V. 49. № 10. P. 1089.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.08.002>
18. *Kaminsky W., Predel M., Sadiki A.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 85. № 3. P. 1045.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
19. *Braido R.S., Borges L.E.P., Pinto J.C.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. V. 132. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.017>
20. *Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 79. № 2. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)
21. *Holland B.J., Hay J.N.* // Polymer. 2001. V. 42. № 11. P. 4825.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
22. *Holland B.J., Hay J.N.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 388. № 1–2. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5)
23. *Snegirev A.Yu., Talalov V.A., Stepanov V.V. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 137. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.008>
24. *Bhargava A., Hees P., Andersson B.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.016>
25. *Denq B.L., Chiu W.Y., Lin K.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. № 10. P. 1855.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10%3C1855::AID-APP3%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10%3C1855::AID-APP3%3E3.0.CO;2-M)
26. *Miura K., Maki T.* // Energy Fuels. 1998. V. 12. № 5. P. 864. <https://doi.org/10.1021/ef970212q>
27. *Zhang J., Wang Z., Zhao R. et al.* // Energies. 2020. V. 13. P. 3313.
<https://doi.org/10.3390/en13133313>
28. *Zhang J., Chen T., Wu J. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 17513.
<https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
29. *Vyazovkin S.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 2813.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122813>
30. *Fateh T., Richard F., Rogaume T. et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 120. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.014>

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE IN AN OXIDIZING ENVIRONMENT

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

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Science, Chernogolovka, Russia*

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

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

Using thermogravimetric analysis (TGA), the kinetic constants of the thermal decomposition of polymethylmethacrylate (PMMA) in an oxidizing environment were determined over a wide range of sample heating rates. The values of the kinetic constants of polymer decomposition were determined by the Kissinger method. It is shown that as the degree of polymer decomposition increases, the rate constant decreases at a constant temperature.

Keywords: polymethylmethacrylate, kinetics, thermal decomposition, TGA, oxygen.

REFERENCES

1. M.K. Eriksen, J.D. Christiansen, A.E. Daugaard, et al., *Waste Manag.* **96**, 75 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>
2. G.X. Xi, S.L. Song and Q. Liu, *Thermochim. Acta* **435** (1), 64 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.005>
3. M.V. Salganskaya, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, et al., *Acta Astronaut.* **204**, 682 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.08.039>
4. E.A. Salgansky and N.A. Lutsenko, *Aerosp. Sci. Technol.* **109**, 106420 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
5. A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg and G.I. Dzhardimalieva, *Russ. Chem. Rev.* **80** (3), 257 (2011).
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n03ABEH004079>
6. E.A. Salganskii, V.P. Fursov, S.V. Glazov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves.* **39** (1), 37 (2003).
<https://doi.org/10.1023/A:1022193117840>
7. E.A. Salganskii, V.P. Fursov, S.V. Glazov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves.* **42**, 55 (2006).
<https://doi.org/10.1007/s10573-006-0007-9>
8. V.N. Mikhalkin, S.I. Sumskey, A.M. Tereza, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (3), 318 (2022).
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
9. B.P. Yur'ev and V.A. Dudko, *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (1), 31 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010171>
10. A.M. Tereza, P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, et al., *Acta Astronaut.* **204**, 705 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
11. V.M. Gol'dberg, S.M. Lomakin, A.V. Todinova, et al., *Russ. Chem. Bull.* **59** (4), 806 (2010).
<https://doi.org/10.1007/s11172-010-0165-5>
12. M. Sieradzka, A. Mlonka-Mędrala and A. Magdziarz, *Fuel.* **330**, 125566 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
13. A.V. Zhuikov and D.O. Glushkov, *Solid Fuel Chem.* **56** (5), 353 (2022).
<https://doi.org/10.31857/S0023117722050115>
14. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, A.I. Kazakov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (1), 72 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010122>
15. H. Shen, H. Qiao and H. Zhang, *Chem. Eng. J.* **450**, 137905 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
16. C.F. Ramirez-Gutierrez, I.A. Lujan-Cabrera, L.D. Valencia-Molina, et al., *Mater. Today Commun.* **33**, 104188 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
17. G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, et al., *Chem. Eng. Process.* **49** (10), 1089 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.08.002>
18. W. Kaminsky, M. Predel and A. Sadiki, *Polym. Degrad. Stab.* **85** (3), 1045 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
19. R.S. Braidó, L.E.P. Borges and J.C. Pinto, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **132**, 47 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.017>
20. M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **79** (2), 271 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)
21. B.J. Holland and J.N. Hay, *Polymer.* **42**, 4825 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
22. B.J. Holland and J.N. Hay, *Thermochim. Acta.* **388**, 253 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5)
23. A.Yu. Snegirev, V.A. Talalov, V.V. Stepanov, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **137**, 151 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.008>
24. A. Bhargava, P. Hees and B. Andersson, *Polym. Degrad. Stab.* **129**, 199 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.016>
25. B.L. Denq, W.Y. Chiu and K.F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1855 (1997).
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M)
26. K. Miura and T. Maki, *Energy Fuels.* **12** (5), 864 (1998).
<https://doi.org/10.1021/ef970212q>

27. *J. Zhang, Z. Wang, R. Zhao, et al.*, *Energies*. **13**, 3313 (2020).
<https://doi.org/10.3390/en13133313>
28. *J. Zhang, T. Chen, J. Wu, et al.*, *RSC Advances*. **4**, 17513 (2014).
<https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
29. *S. Vyazovkin*, *Molecules*. **25**, 2813 (2020).
<https://doi.org/10.3390/molecules25122813>
30. *T. Fateh, F. Richard, T. Rogaume, et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **120**, 423 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.014>

УДК 577:541.124

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2024 г. В. А. Борисенко

*Саровский физико-технический институт – филиал НИЯУ “МИФИ”, Саров, Россия**E-mail: vaborisenok@mephi.ru*

Поступила в редакцию 22.05.2023;

после доработки 26.09.2023;

принята в печать 20.10.2023

Для верификации гипотезы электрических горячих точек – каналов локальных электрических пробоев – проведены анализ электрических свойств конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) и оценки напряженности электрического поля в ударно-сжатых диэлектриках. Установлено, что в сжатой зоне ВВ могут создаваться условия для электрических пробоев за счет поляризационных явлений (электрическое поле) и ударно-индуцированной электропроводности (свободные электроны). Сформулированы положения электрической модели кинетики детонации. С использованием этой модели объяснены результаты опытов с жидким нитрометаном и монокристаллическим тэном.

Ключевые слова: конденсированные взрывчатые вещества, ударная волна, электрический пробой, детонация, модель кинетики детонации.

DOI: 10.31857/S0207401X24070034

ВВЕДЕНИЕ

Обычным способом инициирования детонации в конденсированном взрывчатом веществе является создание в нем ударной волны (УВ) достаточной интенсивности с помощью капсюля-детонатора в сочетании с усилительным зарядом взрывчатого вещества (ВВ). Детонацию может вызвать также трение, луч огня, импульс света и т.д. Однако и в этих случаях возникновение детонации происходит вследствие образования на заключительных стадиях переходного процесса ударной волны (волны сжатия) с воспламенением, которая и переходит в стационарную детонационную волну [1]. Таким образом, при любом способе инициирования детонация возникает вследствие механического воздействия на ВВ.

В литературе рассматриваются три модели детонации [2]: классическая модель Чепмена–Жуге (ЧЖ), гидродинамическая модель Зельдовича–Неймана–Деринга (ЗНД) и многопроцессная модель Клименко.

В модели ЧЖ постулируется мгновенное протекание химической реакции взрывчатого превращения на фронте ударной (детонационной) волны. Фронт детонационной волны рассматривается как поверхность разрыва, отделяющая ис-

ходное вещество от продуктов взрыва. Второй постулат модели – правило отбора скоростей: нормальная стационарная детонация распространяется с минимальной скоростью, определяемой условием касания волнового луча (прямой Михельсона) детонационной адиабаты. Два этих постулата и есть основа модели.

Модель ЗНД – развитие классической модели ЧЖ. Здесь предполагается, что реакция на фронте ударной волны отсутствует и разложение ВВ происходит после завершения его сжатия. Детонационный комплекс включает в себя ударный скачок, стационарную зону реакции (химпик) и примыкающую к ней автомодельную волну расширения продуктов взрыва (ПВ). Последние считаются некоторой жидкостью с адиабатическим законом расширения из состояния Жуге и соотношением между давлением P и объемом V типа $PV^n = \text{const}$. Для большинства конденсированных ВВ принимается $n \approx 3$.

Многопроцессная модель постулирует разложение ВВ как на фронте ударной волны (УВ), так и за ее фронтом. При низких давлениях детонация развивается из горячих точек (ГТ) – локальных областей с высокой температурой, достаточной для термического разложения ВВ. При высоких давлениях радикалы образуются во фронте УВ.

Большинство моделей кинетики детонации, в которых рассматриваются механизмы зарождения реакции взрывного разложения ВВ и строящийся с помощью этих механизмов детонационный процесс, основаны на концепции ГТ [3]. Их размер, по разным оценкам, может составлять 10^{-9} – 10^{-5} м.

В литературе предложен ряд механизмов образования ГТ. Для жидких ВВ (ЖВВ) в качестве таковых называют коллапс газовых пузырьков и вязкостный разогрев [4]. В твердых ВВ к предполагаемым механизмам образования ГТ относят: коллапс пор [1], трение частиц взрывчатого вещества между собой [3], микрокумулятивные струи при схлопывании пор [5], движение [5] и аннигиляцию [6] дислокаций при быстрой деформации кристаллов. Однако на сегодняшний день нет достаточных оснований считать какой-либо из названных механизмов единственным либо доминирующим. Так, в относительно недавнем обзоре по детонации [7] одним из основных нерешенных вопросов назван механизм образования ГТ.

В математическом плане практически все кинетические модели построены по одному “лекалу”. Построение заключается в составлении и решении уравнения типа

$$\frac{\partial a}{\partial t} = F(a),$$

где α – доля прореагировавшего ВВ, $F(\alpha)$ – некий полином, который авторы каждой конкретной модели составляют, сообразуясь со своим пониманием механизмов образования горячих точек и горения. Практически во всех случаях используют послойное дефлаграционное горение, которое за счет слияния очагов, увеличения давления и температуры в системе должно переходить в режим детонации. В большинстве моделей скорость дефлаграционного горения задается (постулируется) некоторой функцией от давления или температуры без учета механизма передачи тепла от горячей точки к холодному ВВ. Только в некоторых работах этому вопросу уделено внимание. В частности, показано [8, 9], что сама по себе молекулярная теплопроводность не может обеспечить скорость горения, которая необходима для перехода к детонации. Предложения ряда авторов, выдвинутые для устранения этого несоответствия, как то: дробление зерен ВВ инициирующей ударной волной [9], турбулентный механизм переноса тепла [10–

12], электронная теплопроводность [13, 14] и другие – не привели к значительным успехам. Модели кинетики остались моделями феноменологическими с большим числом подгоночных параметров. Эти параметры не могут быть определены в независимых экспериментах. Модели тестируются на результатах экспериментов, однако такая процедура проверки на адекватность не является корректной, поскольку числовые значения констант в уравнениях выбираются из тех же экспериментов, которые затем и описываются. Ни одна из моделей не обладает предсказательной силой.

Другой подход, предложенный в работе [15], основан на предположении о цепном разветвляющемся механизме увеличения числа реакционноспособных частиц. В качестве таковых названы молекулы взрывчатого вещества. Однако этот подход, безусловно интересный по замыслу, не получил должного развития.

Таким образом, можно констатировать, что к настоящему времени строгая теория детонации конденсированных взрывчатых веществ не создана. Основными причинами такого положения вещей, по-видимому, являются неверные предпосылки, на основе которых разрабатывались модели кинетики детонации, что обусловлено отсутствием точных знаний о механизме образования горячих точек и формировании из них детонационной волны. Поэтому можно предположить, что для решения задачи нужно привлекать другие физические эффекты, которые имеют место при нагружении холодного ВВ ударной волной.

В работах [16–21] предложен электрический механизм образования ГТ – локальный электрический пробой. Условия для пробоя создаются за счет поляризационных явлений и электропроводности (изначальной и ударно-индуцированной) в сжатой зоне ВВ.

Каналы локальных пробоев были зарегистрированы группой из Томского политехнического университета в экспериментах по воздействию на диэлектрики импульсов электронов [22–24]. Длительность импульсов составляла 3–12 нс, энергия электронов – 450 кэВ. Исследованы различные диэлектрики: щелочно-галогидные и сегнетоэлектрические монокристаллы, аморфные вещества и ВВ: азиды тяжелых металлов, тэн и гексоген. Результаты исследований систематизированы в работе [23]. Авторами работ [22, 24] высказано

предположение, что горячими точками при инициировании названных ВВ импульсом электронов являются каналы локальных электрических пробоев. Это предположение было экспериментально подтверждено на примере тэна [24].

В работах [22–24] источниками электрического поля являлись инжектированный в диэлектрик отрицательный объемный заряд электронов и, возможно, поляризация материала в ударной волне, формирующейся в зоне поглощения электронов. Согласно автору работы [23], канал локального пробоя является источником вторичной УВ, что подтверждается наличием зоны пластической деформации в его окрестности, и источником электронной эмиссии. Таким образом, канал, по совокупности характеристик, может играть роль горячей точки.

В настоящей работе с целью верификации гипотезы электрических ГТ проведены анализ электрических свойств ВВ и оценки напряженности электрического поля в ударно-сжатых диэлектриках. На основе полученных результатов сформулированы положения электрической модели кинетики детонации.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГОРЯЧИЕ ТОЧКИ

По-видимому, первой работой, в которой в качестве горячей точки предложен канал локального электрического пробоя, является работа [16], опубликованная в 1966 г. Основой для такого предложения послужили результаты экспериментального исследования электрических свойств (пьезоэффекта) монокристалла октогена.

Электрический механизм образования ГТ при инициировании детонации в β -азиде свинца механическим воздействием предложен авторами работ [17–19], опубликованными в 1988–1992 гг. На основе результатов исследования кристалла β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ высказано предположение, что он обладает пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, за счет которых могут генерироваться поля, достаточные для локальных пробоев [18].

В 2007–2008 гг. опубликованы работы [20, 21] с аналогичным предположением. За основу здесь взяты результаты экспериментов по регистрации локальных источников света в ударно-нагруженном монокристалле кварца [25, 26], причиной появления которых авторы называют локальные пробои. В работах [20, 21] рассмотрены возмож-

ные эффекты, способные приводить к формированию поля в электрически активных и электрически инертных диэлектриках.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВВ

Данные по симметрии кристаллов ряда ВВ представлены в работах [16, 20, 21, 27, 28]. В работе [27] такие данные приведены для 40 типов взрывчатых веществ, пять из которых отнесены к чистым пьезоэлектрикам. Среди них δ -октоген и тэн. Еще 13 кристаллов обладают пироэлектрическими свойствами. Среди них — тротил, α -октоген и α - и β -азид свинца.

Напомню, что кристаллы 21 из 32 кристаллических классов не имеют центра симметрии и у всех, за исключением одного, при воздействии механического напряжения в объеме кристалла возникает электрическое поле, т.е. — это пьезоэлектрики. Классический пример — монокристаллический кварц.

Кристаллы 10 из 20 пьезоэлектрических классов имеют одну полярную ось. Кристаллы, принадлежащие этим классам, называют полярными, потому что они обладают спонтанной поляризацией — электрическим дипольным моментом единицы объема. Поляризация есть функция механического напряжения и температуры. При ее изменении в кристалле возникает электрическое поле. Кристаллы, спонтанная поляризация которых зависит от температуры, называют также пироэлектриками. Все пироэлектрики обладают и пьезоэлектрическими свойствами.

В работе [16] также проведен анализ симметрии кристаллов некоторых твердых ВВ. По результатам этого анализа авторы пришли к выводу, что не только октоген, но и гексоген, тэн, тротил и ряд других ВВ могут быть пьезоэлектриками. Но эксперименты в работе [16] проведены только с октогеном.

В работах [20, 21] для подобного анализа использован справочник [28], из которого взяты пространственные группы симметрии для триа-минотринитробензола (ТАТБ), тротила, гексогена, октогена, тэна и азиды свинца. По пространственным группам определены точечные группы симметрии. Результаты проведенных в работах [20, 21] анализов показали следующее: тэн и δ -октоген относятся к пьезоэлектрическим классам симметрии, α -октоген — к пироэлектриче-

скому. Остальные ВВ полярными свойствами не обладают.

Приведенные выше данные указывают на то, что ряд кристаллов ВВ обладает пьезо- и пирозлектрическими свойствами. Отметим, что в отношении некоторых ВВ сведения из разных источников противоречат друг другу, например, для гексогена и тротила. Здесь нужны более тщательные исследования структуры кристаллов и желательна экспериментальная проверка.

Для электрически инертных ВВ механизм возникновения электрического поля может быть ударно-индуцированной поляризацией. Рассмотрим это явление подробнее [29].

Ширина фронта ударной волны в изотропных конденсированных веществах при давлении на уровне 1 ГПа и выше составляет по порядку величины несколько сотен ангстрем. На таком расстоянии вещество приобретает скорость, равную $\sim 10^3$ м/с. Элементарная оценка показывает, что необходимое для этого ускорение составляет $\sim 10^{14}$ м/с². Такой высокий градиент скорости может приводить как к искажению молекулярной структуры вещества, так и деформации самих молекул, а сильная деформация вещества может приводить по тому или иному механизму к объемному разделению связанных зарядов во фронте УВ, т.е. к поляризации среды.

Считается общепринятым, что это явление было открыто в 1961 г. авторами работы [30] для воды и полярных полимеров и получило название “ударная поляризация”. Эти же авторы предложили и первую феноменологическую модель явления, которое связывалось с ориентацией асимметричных молекулярных диполей в поле сил фронта УВ. В дальнейшем был разработан ряд моделей другими авторами [29, 31–33], однако полного понимания механизма поляризации достигнуто не было. К решению этой задачи постоянно возвращаются с целью совершенствования моделей [34, 35]. Экспериментально исследованы различные вещества: низкомолекулярные жидкости, полимеры, щелочные галогениды и другие, в том числе и жидкие ВВ [29, 31–39].

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В УДАРНО-НАГРУЖЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Из приведенного выше рассмотрения следует, что все диэлектрики могут быть разделены на три группы: пьезоэлектрики, пирозлектрики и элект-

рически инертные вещества. Получим выражения для оценки напряженности электрического поля для каждой из этих групп материалов при ударно-волновом нагружении.

Пьезоэлектрики

Рассмотрим плоский конденсатор, заполненный монокристаллическим пьезоэлектриком: емкость конденсатора — C , площадь обкладок — S_0 , толщина диэлектрика — L_0 , между обкладками включено активное сопротивление R . Задачу, следуя данным работы [40], будем решать при следующих условиях:

- нагружение одномерное; вектор волновой скорости $\mathbf{U}$ направлен по оси z и совпадает по направлению с вектором напряженности электрического поля, генерируемого за счет пьезоэффекта;
- электропроводность в материале отсутствует;
- диэлектрическая проницаемость $\epsilon = \text{const}$;
- сжатием материала можно пренебречь.

Чтобы получить уравнение для напряжения на R воспользуемся уравнением связи между электрической индукцией D , напряженностью электрического поля E и поляризацией P , которое запишем в виде

$$D(z,t) = \epsilon \epsilon_0 E(z,t) + P(z,t), \quad (1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная.

Так как свободных зарядов в объеме кристалла нет (условие 2) и, следовательно, $\delta D / \delta z = 0$, то, продифференцировав выражение (1) по времени, получим

$$\frac{dD}{dt} = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t}. \quad (2)$$

Плотность тока смещения, dD/dt связана с током $I(t)$ во внешней цепи соотношением

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{I(t)}{S_0} = -\frac{V(t)}{RS_0}, \quad (3)$$

где $V(t)$ — напряжение между обкладками конденсатора.

Подставляя выражение (3) в (2) и интегрируя (2) по z , получим после некоторых преобразований уравнение вида

$$\frac{dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{RC} = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^{L_0} \frac{\partial P(z,t)}{\partial t} dz. \quad (4)$$

При получении (4) учтено, что

$$\int \frac{\partial E(z,t)}{\partial t} dz = \frac{\partial}{\partial t} \int E(z,t) dz = \frac{dV(t)}{dt}.$$

Уравнению (4) соответствует эквивалентная схема генератора тока, нагруженного R и C . Ток генератора I_0 (ток в короткозамкнутой цепи) равен

$$I_0 = -\frac{S_0}{L_0} \int_0^{L_0} \frac{\partial P(z,t)}{\partial t} dz. \quad (5)$$

Вид решения уравнения (4) полностью определяется его правой частью, и, следовательно, физическими эффектами, приводящими к изменению поляризации материала при ударном воздействии. В случае чистого пьезоэлектрика выражение для I_0 получено в работе [31] для интервала времени $0 < t < L_0/U$ в виде

$$I_0 = \frac{pS_0 dU}{L_0}, \quad (6)$$

где p — давление во фронте УВ, d — пьезомодуль, $t = 0$ — момент входа УВ в образец, импульс давления — П-образный.

Решение уравнения (4) с учетом выражения (6) имеет вид

$$V(t) = I_0 R (1 - e^{-t/\tau}), \quad (7)$$

где $\tau = RC$.

Предельные случаи выражения (7):

- режим короткозамкнутой цепи ($\tau \rightarrow 0$) $V(t) = I_0 R$; этот режим используется для пьезоэлектрических датчиков давления [29];
- режим разомкнутой цепи ($\tau \rightarrow \infty$, $t/\tau \rightarrow 0$).

Разложив в выражении (7) экспоненту в ряд и учитывая первый по t/τ член, получим

$$V(t) = I_0 R t / \tau = \frac{pS_0 dU}{L_0 C} t. \quad (8)$$

Напряженность поля в кристалле

$$E(t) = \frac{V(t)}{L_0} = \frac{pdU}{\epsilon \epsilon_0 L_0} t. \quad (9)$$

Выражение (9) можно записать в виде

$$E(t) = \frac{kp}{T} t. \quad (10)$$

где $k = d/\epsilon \epsilon_0$ — пьезокоэффициент, $T = L_0/U$ — время пробега УВ по образцу.

Из выражений (9) и (10) следует, что максимальная напряженность поля будет иметь место при $t/T = 1$:

$$E_{\max} = kp. \quad (11)$$

Таким образом, при принятых выше условиях задачи, напряженность электрического поля в чистом пьезоэлектрике — линейная функция времени. Оценка напряженности поля по формуле (9) для условий проведения опыта с монокристаллом кварца [26], в котором зарегистрированы локальные источники света, дает зависимость:

$$E [\text{В/м}] \approx 10^{14} t. \quad (12)$$

Для оценки использованы следующие значения величин: $P \approx 2$ ГПа, $U \approx 5$ км/с, $L_0 = 4$ мм, $d = 2.3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, $\epsilon = 4.5$. Согласно выражению (12), через 0.1 мкс после входа УВ в кристалл $E \approx 10^7$ В/м, в момент выхода из кристалла (при $t \approx 0.8$ мкс) $E = 8 \cdot 10^7$ В/м.

Пироэлектрики

В отличие от пьезоэлектриков здесь у кристалла есть спонтанная поляризация P_s . При воздействии УВ (давление и температура) P_s уменьшается. За счет этого в объеме кристалла появляется электрическое поле. Выражения для напряженности при различных режимах нагружения: продольном (волновая скорость параллельна или антипараллельна поляризации) и поперечном (волновая скорость перпендикулярна поляризации) получены в работе [41]. Для разомкнутой электрической цепи при воздействии только давления:

$$E = \frac{\Delta P_s}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (13)$$

где ΔP_s — приращение спонтанной поляризации, величина которого может изменяться от 0 до значения P_s (полная деполяризация). Оценим ΔP_s , необходимое для получения поля высокой напряженности, при нагружении гипотетического ВВ с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10$ и 50 (табл. 1).

Согласно данным из работ [29, 32], такие уровни P_s для пироэлектриков вполне достижимы. Для получения окончательного результата нужны экспериментальные данные по P_s для реальных ВВ.

Как сказано выше, пироэлектрики обладают пьезо- и пироэлектрическим эффектами. Вклад

от пьезоэффекта можно не учитывать, так как эффект от деполяризации на несколько порядков величины выше [29]. При нагреве вещества ударной волной поляризация будет уменьшаться за счет пьезоэффекта, что, в свою очередь, будет приводить к увеличению напряженности поля, инициированного давлением.

Электрически инертные диэлектрики

Для этого класса диэлектриков источником возникновения электрического поля может быть только ударно-индуцированная поляризация. Модель этого явления для полимеров опубликована в работе [33], в которой рассматривался короткозамкнутый образец материала. Эта модель [33] отличается от модели для пьезоэлектриков из работы [40] введением релаксации поляризации экспоненциального характера. При времени релаксации, много большем времени пробега УВ по образцу, для описания электрических величин в ударно-сжатом диэлектрике можно воспользоваться и работой [40]. Отметим, что возможность использования модели из работы [33] показана в работе [42], где с ее помощью описаны результаты экспериментов с плексигласом и полистиролом. Эксперименты проведены в режиме короткозамкнутой цепи образца. Авторами работы [36] модель [33] развита для быстро релаксирующих диэлектриков (время релаксации — меньше 10^{-9} с), к которым отнесены и ЖВВ. Там же рассмотрен вариант короткозамкнутого режима образца. Таким образом, ни в одной из имеющихся моделей не получены интересующие нас выражения для электрического поля в режиме разомкнутого образца. Эта задача достаточно сложная, но попытки ее решения предпринимаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВВ

В статьях [16, 43] приведены результаты экспериментальных исследований пьезоэлектрических свойств в монокристаллах октогена [16] и тэна [43]. Эти данные позволяют оценить величину напряженности поля в кристаллах при механическом воздействии. Рассмотрим эти работы подробнее.

Авторы работы [16] выращивали большие (размеры не указаны) монокристаллы β -октогена. Кристалл β -октогена обладает малой прочностью и обычно разрушается при небольшой механиче-

Таблица 1. Уровни деполяризации

E , кВ/мм	ΔP_s , мкКл/см ²	
	$\varepsilon = 10$	$\varepsilon = 50$
1	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
10	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-1}$
100	1	5

ской нагрузке. Следовательно, измерения его пьезоэлектрических свойств затруднены. Поэтому кристалл из β -фазы переводили в δ -фазу путем нагревания до 250 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры. Для этого кристалла получена линейная зависимость электрического поля от приложенной механической нагрузки в диапазоне последней 0–400 г на площади кристалла в 0.42 см². Коэффициент пропорциональности (пьезокоэффициент) $k = 10^{-2}$ В/(м·Па) сравним по величине с коэффициентом классического пьезоэлектрика — монокристалла кварца — при нагружении последнего вдоль кристаллографической оси X ($k_{\text{SiO}_2} = 5 \cdot 10^{-2}$ В/(м·Па)) [32].

Экстраполируя эту зависимость в область больших давлений (~500 кбар), что, по моему мнению, не очень корректно, авторы работы [16] получают при указанном давлении поле с напряженностью $E \approx 10^9$ В/м, что, безусловно, достаточно для пробоя. При относительно низких давлениях напряженность поля также может быть высокой. Например, при давлении 20 кбар напряженность поля $E \approx 2 \cdot 10^7$ В/м (см. выражение (11)), что также может быть достаточно для локального пробоя.

В работе [43] пьезоэффект в монокристалле тэна обнаружен при механическом нагружении, приложенном перпендикулярно кристаллографическим плоскостям (110) и (001). Были измерены пьезомодули и диэлектрические проницаемости: $d_{110} = (3.20 \pm 0.40) \cdot 10^{-13}$ Кл/Н ($\varepsilon = 3.50$) и $d_{001} = (1.50 \pm 0.30) \cdot 10^{-13}$ Кл/Н ($\varepsilon = 4.57$). Эти данные позволяют рассчитать пьезокоэффициенты вдоль направлений нагружения, $k = d/\varepsilon\varepsilon_0$: $k_{110} \approx 10^{-2}$ В/Па·м и $k_{001} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ В/Па·м. Другие кристаллографические направления кристалла не пьезоактивны. Пьезокоэффициенты вдоль указанных направлений будут использованы ниже при анализе результатов опытов с монокристаллами тэна.

Большое внимание было уделено исследованию ударно-индуцированной поляризации в жидких взрывчатых веществах. Для ЖВВ поляриза-

ция — растущая функция давления [36–39]. Наибольшее значение поляризации зарегистрировано для нитрометана: $P = 1.2 \cdot 10^{-2}$ Кл/м² при давлении, равном 6.8 ГПа [39]. У нитроглицерина $P = 6 \cdot 10^{-4}$ Кл/м² при давлении ~ 10 ГПа [38].

Значительное количество экспериментальных работ посвящено исследованию электропроводности ВВ как при нормальных условиях, так и при ударно-волновом нагружении. В частности, автор работы [44] сообщает, что такие представители первичных ВВ, как гремучая ртуть и азид свинца, являются хорошими полупроводниками даже при комнатной температуре, а наиболее чувствительные вторичные ВВ — нитроглицерин, тэн и октоген — типичные изоляторы.

Анализ результатов исследований электропроводности ударно-нагруженных ВВ — предмет отдельного обзора из-за большого числа публикаций. Отмечу только, что общий результат таких исследований ВВ в преддетонационном состоянии — рост электропроводности при увеличении давления во фронте нагружающей УВ. В качестве примера приведу работу [45], в которой получены данные для ТАТБ и показано, что механизм электропроводности — электронный.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ДЕТОНАЦИИ

Из анализа приведенных выше результатов исследований следует, что каналы локальных электрических пробоев с высокой вероятностью могут быть горячими точками при инициировании детонации. Это показано в экспериментах по инициированию тэна импульсом электронов.

Для образования локальных пробоев в ВВ при инициировании его ударной волной необходимо наличие в объеме вещества электрического поля соответствующей напряженности и свободных электронов. В пользу возможности образования локальных пробоев свидетельствует следующая приведенная выше информация:

— анализ данных по симметрии кристаллов взрывчатых веществ показал, что ряд ВВ может обладать пьезо- и пирозлектрическими свойствами. Экспериментально пьезоэффект обнаружен у тэна, δ -октогена и, предположительно, у β -азида свинца. При действии механической нагрузки в объеме таких кристаллов возникает электрическое поле. Для электрически инертных

ВВ механизмом генерирования поля может быть ударная поляризация. Величина пьезо- и ударной поляризации — растущая функция давления;

— общий результат исследований электропроводности ударно-нагруженных ВВ — ее рост при увеличении давления во фронте нагружающей волны. Отмечу, что при нормальных условиях значения электропроводности первичных ВВ (гремучая ртуть, азид свинца) можно отнести к диапазону для типичных полупроводников, а вторичных ВВ (нитроглицерин, тэн, гексоген) — для типичных изоляторов.

Таким образом, имеются предпосылки — электрическое поле и электропроводность — для образования электрических пробоев в ударно-сжатых ВВ.

Для электрического пробоя необходимо, чтобы свободный электрон приобрел за счет поля энергию, равную или большую ширины запрещенной зоны (для кристаллов) или потенциала ионизации. В этом случае имеют место ударная ионизация и образование электронных лавин [46]. В работе [47] проведены оценки длины свободного пробега электрона с нулевой начальной скоростью, λ , требуемой для достижения кинетической энергии, равной потенциалу ионизации атомов углерода или азота (~ 14 эВ) в жидких нитрометане (НМ) и нитроглицерине (НГ). При давлениях во фронте инициирующей УВ (ИУВ) 9 ГПа (НМ) и 11 ГПа (НГ), необходимых для формирования нормальной детонации, значения λ составили $4 \cdot 10^{-4}$ мм (НМ) и $6 \cdot 10^{-3}$ мм (НГ) соответственно. Для оценки напряженности электрического поля в ЖВВ использованы данные по ударной поляризации [29, 37–39]. Напряженность поля составила $4.6 \cdot 10^7$ В/м (НМ) и $3.5 \cdot 10^6$ В/м (НГ).

Аналогичный расчет для монокристалла тэна с использованием данных по пьезоэффекту [43] дал одинаковое для обоих кристаллографических направлений значение λ , равное $3.5 \cdot 10^{-4}$ мм при нагружении УВ с амплитудой 4 ГПа в направлении, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям (110) и (001) соответственно. Напряженность поля $\sim 10^7$ В/м. Приведенные оценки показывают, что электроны достигают требуемой для ионизации энергии на малых базах разгона, что делает формирование локальных пробоев вполне реальным.

Время пробега электроном расстояния λ по порядку величины составляет 10^{-12} с [47]. Таким

образом, за короткий промежуток времени в ВВ могут образоваться локальные области, в которых вещество переведено в состояние плазмы, т.е. созданы условия для его быстрого химического превращения. Давление в такой области (канале пробоя), согласно оценке [47], сделанной в предположении, что скорость химических реакций много больше скорости процесса теплопроводности, может составлять до 30 ГПа. Описанные локальные области будем называть электрическими ГТ.

Электрические ГТ позволяют представить процесс формирования взрывчатого превращения при инициировании плоской ударной волной следующим образом. Для определенности рассмотрим гомогенное ВВ (ЖВВ, монокристалл).

После вхождения инициирующей УВ в ВВ в нем появляется электрическое поле за счет поляризации вещества. Направления векторов поляризации и поля однозначно связаны с направлением распространения ИУВ, а величины поляризации и напряженности поля — растущие функции давления. При некотором критическом давлении во фронте ИУВ в сжатой зоне ВВ создаются условия для образования локальных электрических пробоев. В канале пробоя свободные электроны с энергией, большей потенциала ионизации, образуют радикалы и, следовательно, создаются условия для химического превращения. Состояние вещества с высокими термодинамическими параметрами в канале (горячая точка) формируются в основном за счет энергии химических реакций. Это первичные ГТ — микрообласти, характеризующиеся высоким давлением и способностью эмитировать электроны. Область высокого давления формируется за малый промежуток времени, ее границы за время образования практически не смещаются. При последующем расширении вещества такая область может стать источником сферической ударной волны. Следовательно, в окрестности первичной ГТ создается повышенное давление, что должно привести к изменению поляризации — к увеличению в направлении движения ИУВ и уменьшению в обратном направлении.

Это обстоятельство и увеличенная электропроводность за счет эмитируемых электронов создают повышенную вероятность образования ГТ по такому же механизму в области с увеличенной поляризацией. Это вторичная ГТ, она аналогична

первичной горячей точке и также является источником электронов и УВ. Можно предположить, что в сжатой области ВВ создаются условия для образования вторичных ГТ по механизму цепной реакции [48]. Реакция инициируется первичной ГТ, условия для образования которой (условия для пробоя) формируются ИУВ. Условия для образования вторичных ГТ формируются в сжатой зоне вещества за счет УВ и свободных электронов, порожденных первичной ГТ. В зависимости от того, сколько вторичных ГТ образовалось в окрестности первичной горячей точки, реакция будет иметь разветвленный или неразветвленный характер. Вторичные ГТ, в свою очередь, выступают инициаторами последующих звеньев цепи. В зависимости от плотности первичных ГТ и, следовательно, от амплитуды ИУВ этот процесс либо не пойдет, либо будет затухающим, либо выйдет на стационарный режим. Эта волна размножения ГТ и должна описывать взрывчатое превращение ВВ в рамках рассматриваемой модели. С учетом сказанного выше отметим, что такая волна должна распространяться в направлении движения фронта ИУВ.

Таким образом, в основе модели лежат три предположения:

- электрический (пробойный) механизм образования горячих точек;
- образование вторичных ГТ по механизму цепной реакции, инициатором которой является первичная горячая точка;
- волна взрывчатого превращения есть волна размножения ГТ.

В пользу последнего предположения свидетельствуют, например, результаты регистрации свечения в момент выхода детонационной волны на свободный торец цилиндрического заряда ВВ: нитрометана, смеси нитрометана с ацетоном (НМ/АЦ 75/25) и прессованного тротила [49]. Во всех случаях, кроме НМ, свечение — неоднородное, в виде отдельных небольших областей, которые авторы работы [49] связывают с очагами химических реакций. По мнению авторов, недостаточно высокое пространственное разрешение использованного в эксперименте фоторегистратора не позволило зарегистрировать дискретную структуру системы очагов в чистом НМ [49].

Рассмотрим несколько экспериментальных результатов, которые объясним в рамках модели.

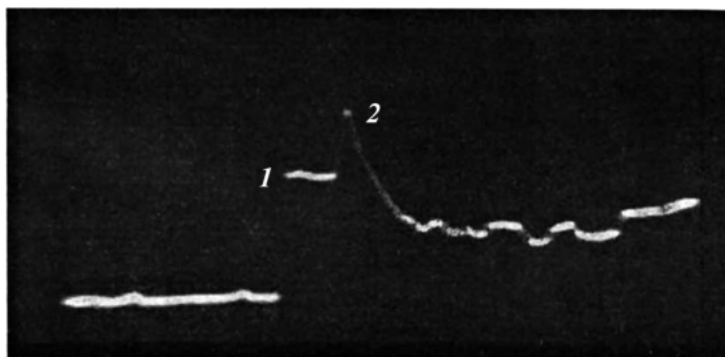


Рис. 1. Профиль массовой скорости в жидком нитрометане [1]: 1 – ИУВ (8 ГПа), 2 – вторая волна.

Опыты с жидким нитрометаном

В работах [1, 5] приведены результаты экспериментов, согласно которым при нагружении НМ ударной волной прямоугольного профиля с давлением во фронте, достаточным для возбуждения детонации, зарегистрированы следующие эффекты:

- через некоторое время после вхождения ИУВ в сжатой зоне возникает свечение, которое состоит из множества локальных очагов и сохраняется вплоть до момента формирования детонации;
- синхронно с началом свечения на границе раздела преграда–нитрометан возникает зона повышенной электропроводности, которая распространяется в сжатом веществе с высокой скоростью в направлении ударного фронта и догоняет его;
- электромагнитным датчиком зарегистрирован двухволновой профиль массовой скорости (рис. 1). Вторая волна имеет резкий передний фронт, распространяется в сжатом ЖВВ с высокой скоростью и догоняет ударный фронт.

Авторы работы [1] предположили, что повышенная электропроводность появляется за счет химических реакций, а вторая волна есть детонационная волна в сжатом ЖВВ, которая возникает под действием теплового взрыва на границе раздела преграда–нитрометан. Механизм образования источников света и их возможное участие в формировании детонационной волны в работе [1] не обсуждаются. Отмечу, что подобное явление (преддетонационное свечение) зарегистрировано также в литом тротиле [50] и монокристалле тэна [51].

С использованием электрической модели приведенные результаты экспериментов с НМ могут быть объяснены следующим образом. При вхождении ИУВ с давлением во фронте, достаточным для инициирования детонации, в сжатой зоне

образца за счет поляризации вещества формируется электрическое поле с напряженностью, достаточной для локальных пробоев (в данном случае – $4.6 \cdot 10^7$ В/м). Так как у НМ низкая исходная электропроводность, то на начальной стадии процесса плотность пробоев (первичных ГТ) мала. Каждая ГТ – источник света, УВ или волны сжатия и свободных электронов. Ударная волна и свободные электроны, как было сказано выше, создают условия для наработки ГТ по механизму цепной реакции. В результате формируется зона с повышенными электропроводностью и давлением, которая движется в направлении фронта ИУВ, т.е. образуется двухволновая конфигурация, аналогичная зарегистрированной в работах [1, 5]. По мере движения плотность ГТ должна возрастать до уровня, определяемого, с одной стороны, ростом поляризации и, следовательно, напряженности поля с возрастанием давления и уменьшением напряженности за счет пробоев, и увеличением электропроводности, с другой стороны. При догоне такой волной фронта ИУВ формируется детонационная волна.

Отметим, что и при давлениях, меньших давления инициирования детонации, импульс давления двухволновой конфигурации зарегистрирован в ряде работ в твердых ВВ. В качестве примера можно привести результаты работы [52], в которой шашка из пластифицированного октогена с размерами $\varnothing 50 \times 8.1$ мм нагружалась ударной волной прямоугольного профиля с амплитудами в диапазоне 1.4–3.2 ГПа и длительностью “ступеньки” ~ 3 мкс. Пьезополимерные датчики давления [29] размещались на границе раздела экран нагружающего устройства–шашка (входные датчики) и на свободной поверхности шашки (выходные датчики). Для регистрации нагружающей волны проведен опыт с “шашкой” из фто-

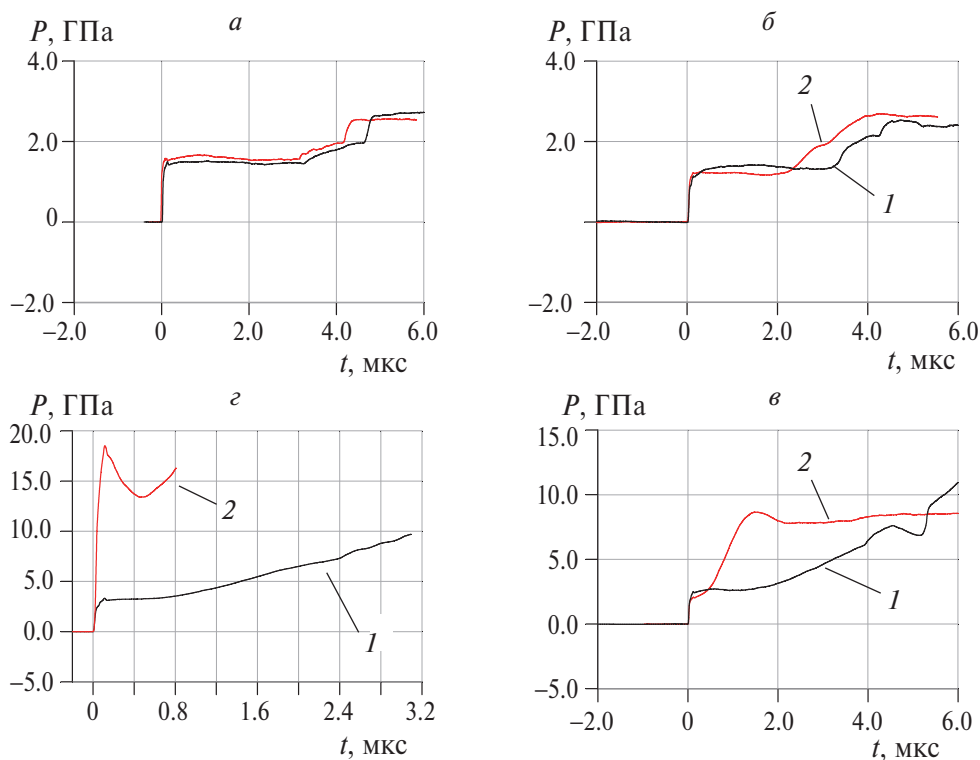


Рис. 2. Результаты опытов с фторопластом (а) и пластифицированным октогеном при амплитудах ИУВ, равных 1.4 (б), 2.5 (в) и 3.2 ГПа (г): 1 – входные, 2 – выходные датчики [52].

ропласта-4. Результаты опытов приведены на рис. 2. Для наглядности начала профилей давления, зарегистрированных входным и выходным датчиками, совмещены.

Как следует из рис. 2, профили зависимостей давления от времени, зарегистрированные входными датчиками, представляют собой часть начальной ступеньки с последующим плавным нарастанием давления. Длительность ступеньки уменьшается с ростом давления во фронте нагружающей УВ. Выходными датчиками при $p_{\text{ИУВ}} < 3.2$ ГПа (рис. 2б, в) зарегистрированы импульсы давления с двухволновой структурой. Длительность фронта второй волны при $p_{\text{ИУВ}} = 2.6$ ГПа составляет ~ 1 мкс, волна движется в направлении ударного фронта нагружающей УВ со скоростью, большей скорости фронта. При $p_{\text{ИУВ}} = 3.2$ ГПа (рис. 2г) наблюдается догон второй волной ударного фронта и формирование волны с фронтом малой длительности (~ 0.1 мкс).

Согласно электрической модели в октогене имеют место процессы, аналогичные описанным выше для нитрометана. Характеристики второй волны полностью определяются давлением во фронте инициирующей волны.

Опыты с монокристаллическим тэном

Электрическая модель позволяет предложить объяснение сильной анизотропии ударно-волновой чувствительности инициирования и свечения в объеме монокристаллов тэна, зарегистрированных в работе [51]. В этой работе срезы кристалла, вырезанные параллельно кристаллографическим плоскостям (100), (101), (001) и (110), нагружались УВ в направлениях, перпендикулярных этим плоскостям. При давлении во фронте инициирующей волны $p_{\text{ИУВ}} \geq 4.2$ ГПа в образце, вырезанном параллельно (110), наблюдалась детонация. Образец, вырезанный параллельно (001), исследован только при двух значениях $p_{\text{ИУВ}}$ – 12 и 19 ГПа. При 12 ГПа детонация наблюдалась, при 19 ГПа она не зарегистрирована. Сильное свечение зарегистрировано в объеме образцов, вырезанных параллельно (110) и (001) при $p_{\text{ИУВ}0} \approx 4$ ГПа. Для других образцов, вырезанных параллельно (100) и (101), во всем диапазоне давлений вплоть до 19 ГПа детонация и свечение не наблюдались.

Таким образом, имеет место четкая корреляция между результатами работ [43] и [51]: детонация и свечение наблюдаются только при нагружении

по тем кристаллографическим направлениям тэна, по которым обнаружены пьезоэлектрические свойства. Оценка напряженности поля при $P_{\text{ИУВ}} = 4 \text{ ГПа}$ с использованием приведенных выше пьезокоэффициентов дала следующие значения: $E_{110} = 4 \cdot 10^7 \text{ В/м}$, $E_{001} = 1.6 \cdot 10^7 \text{ В/м}$. Электрические поля такой напряженности, по нашему мнению, могут быть достаточными для пробоев, т.е. для образования ГТ.

Ранее предпринимались попытки объяснения рассмотренного интересного факта — анизотропии чувствительности тэна. Например, в работе [53] это сделано с использованием полуэмпирической квантовохимической модели. Согласно этой работе, сильная химическая анизотропия ударно-нагруженного тэна определяется в значительной степени различием в локальной поляризации решетки при распространении УВ вдоль различных кристаллографических направлений. Переход изначально неполярной решетки в полярное состояние способствует увеличению скорости разложения ВВ за счет диполь-дипольного взаимодействия. Отметим, что результаты расчетно-теоретических исследований [53] экспериментом не подтверждены.

По нашему мнению, ситуация может быть гораздо проще. При нагружении кристалла вдоль пьезоактивных направлений образуются электрические горячие точки, из которых формируются детонационная волна. Вдоль других направлений этого не происходит.

В заключение раздела отметим, что подход, основанный на разветвленных цепных реакциях, развит для газов [54]. Использование цепного механизма горения газов в режимах распространения пламени, взрыва и детонации позволили автору работы [54] объяснить все основные закономерности этих процессов, не находившие объяснения ранее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментах по инициированию детонации импульсом электронов показано, что каналы локальных электрических пробоев с высокой вероятностью могут быть горячими точками. Для определения возможности образования пробоев при инициировании детонации ударными волнами проведен анализ электрических свойств ВВ. Установлено, что ряд твердых ВВ обладает пьезо- и

пироэлектрическими свойствами, в конденсированных диэлектриках имеют место ударно-индуцированные поляризация и электропроводность. Вследствие названных эффектов в сжатой ИУВ зоне ВВ могут создаваться условия для электрических пробоев, каналы которых названы электрическими горячими точками. Количество таких ГТ — источников ударных волн и свободных электронов — может увеличиваться по механизму цепной реакции. На основе концепции электрических ГТ сформулированы основные положения модели кинетики детонации, с использованием которой объяснены результаты экспериментов с жидким нитрометаном и монокристаллическим тэном.

Автор благодарит Е.Е. Ломтеву за оформление статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С., Шведов К.К. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970.
2. Альтшулер Л.А., Жученко В.С., Левин А.Д. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. Фортова В.Е. и др. М.: Наука, 2000.
3. Харитон Ю.Б. Сборник научных статей. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. С. 247.
4. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К., Дубовик А.В., Жученко В.С. Детонация взрывчатых веществ и безопасность взрывных работ. Сб. №63/20 / Под ред. Дубнова Л.В. М.: Недра, 1967.
5. Dremmin A.M. Toward Detonation Theory. N.Y.: Springer, 1999.
6. Дубнов Л.В., Сухих В.А., Томашевич И.И. // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 1. С. 147.
7. Handley C.A., Lambourn B.D., Whitworth N.J., James H.R., Belfield W.J. // Appl. Phys. Rev. 2018. № 5. 01133.
8. Tarver C.M., Chidester S.K., Nichols A.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 14. P. 5794.
9. Tarver C.M., Nichols A.L. // Proc. XI Sympos. on Detonation. USA: Snowmass Village, 1998. P. 281.
10. Морозов В.Г., Карпенко И.И. Труды международной конференции “VII Харитоновские тематические научные чтения” / Под ред. Михайлова А.Л. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2005. С. 39.
11. Карпенко И.И., Морозов В.Г., Чернышова О.Н., Янилкин Ю.В. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 3. С. 16.
12. Янилкин Ю.В., Морозов В.Г., Карпенко И.И., Чернышева О.Н. // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 2015. Вып. 3. С. 37.
13. Гребёнкин К.Ф., Горшков М.М., Жеребцов А.Л. и др. Труды международной конференции “V Харитоновские тематические научные чтения” / Под ред.

- Михайлова А.Л. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. С. 188.
14. Гребёнкин К.Ф., Жеребцов А.Л., Тараник М.В. // Физика горения и взрыва. 2005. № 5. С. 100.
15. Работинский А.Н., Смирнов С.П., Соловьев В.С., Колганов Е.В. // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. № 1. С. 60.
16. Mausscock J.N., Grabenstein D.E. // Science. 1966. V. 152. P. 508.
17. Иванов Ф.И., Сарычев В.Д., Урбан Н.А. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 3. С. 98.
18. Иванов Ф.И. // Тез. докл. X симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка: ИПХФ РАН, 1992. С. 64.
19. Иванов Ф.И., Лобова И.С., Назарова Г.В. // Известия АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1180.
20. Борисёнок В.А., Бельский В.М. Труды международной конференции "IX Харитоновские тематические научные чтения" / Под ред. Михайлова А.Л. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. С. 56.
21. Борисёнок В.А., Бельский В.М. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 3. С. 46.
22. Олешко В.И., Корепанов В.И., Лисицын В.М., Ципилев В.П. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 5. С. 87.
23. Олешко В.И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск: ТПУ, 2009. Гл. 6, 7.
24. Олешко В.И., Лисицын В.М., Скрипин А.С., Ципилев В.П. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 9. С. 37.
25. Brooks W.P. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 9. P. 2788.
26. Graham R.A., Halpin W.J. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 11. P. 5077.
27. Raha K., Chhabra J.S. // Det. Sci. J. (India). 1991. V. 41. № 1. P. 21.
28. Dobratz B.M. LLNL explosive handbook: properties of chemical explosives and explosive simulants. Livermore: University of California, 1981.
29. Электрические явления в ударных волнах: монография / Под ред. Борисенка В.А. и др. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005.
30. Eichelberger R.J., Hauer G.E. Les Ondes de Detonation. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1962. P. 363.
31. Минеев В.Н., Иванов А.Г. // УФН. 1976. Т. 119. Вып. 1. С. 75.
32. Graham R.A. Solids Under High-Pressure Shock Compression. Mechanics, physics and chemistry. N.Y.: Springer, 1993.
33. Allison F.E. // Appl. Phys. 1965. V. 36. № 7. P. 2111.
34. Skryl Yu., Belak A.A., Kuklja M.M. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. 064107.
35. Sedov S.Yu., Borissenok V.A. // Phys. At. Nucl. 2019. V. 82. № 11. P. 1547.
36. Антипенко А.Г., Дремин А.Н., Набатов С.С., Якушев В.В. // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11. № 3. С. 438.
37. Якушев В.В., Дремин А.Н. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 4. С. 857.
38. Набатов С.С., Якушев В.В., Дремин А.Н. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 2. С. 251.
39. Набатов С.С., Якушев В.В., Дремин А.Н. // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11. № 2. С. 300.
40. Graham R.A., Neilson F.W., Benedick W.B. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 1775.
41. Новицкий Е.З., Садунов В.Д. // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21. № 5. С. 104.
42. Hauver G.E. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 7. P. 2113.
43. Raha K., Chhabra J.S. // Det. Sci. J. (India). 1991. V. 41. № 3. P. 295.
44. Cook M.A. The Science of Industrial Explosives. Salt Lake City: IRECO Chemicals, 1971.
45. Gorshkov M.M., Grebenkin K.F., Zaikin V.T. et.al. // Tech. Phys. Lett. 2005. V. 30. № 8. P. 631.
46. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980.
47. Борисенко В.А., Брагунец В.А., Симаков В.Г., Ломтева Е.Е., Дерюгин Ю.Н. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 3. С. 43.
48. Семенов Н.Н. Цепные реакции. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1986.
49. Буравова С.Н., Веретенников А.А., Дремин А.Н. Детонация взрывчатых веществ и безопасность взрывных работ. Сб. №63/20. М.: Недра, 1967. С. 56.
50. Дремин А.Н., Колдунов С.А. Детонация взрывчатых веществ и безопасность взрывных работ. Сб. № 63/20. М.: Недра, 1967. С. 37.
51. Dick J.J., Mulford R.N., Spencer W.J. et.al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 7. P. 3572.
52. Борисенко В.А., Брагунец В.А., Симаков В.Г. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 2. С. 51.
53. Gruzdkov Yu.A., Gupta Yo.M. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11169.
54. Азатян В.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 27.

ELECTRICAL MODEL OF DETONATION KINETICS OF EXPLOSIVES

V. A. Borisenok*

*Sarov Institute of Physics and Technology, Branch of National Research Nuclear University "MEPhI",
Sarov, Russia*

**E-mail: vaborisenok@mephi.ru*

To verify the hypothesis of electrical hot spots — channels of local electrical breakdowns — the analysis of the electrical properties of condensed explosives and the evaluation of the electric field strength in shock-loaded dielectrics were carried out. It is established that conditions for electrical breakdowns can be created in the compressed zone of explosives due to polarization phenomena (electric field) and shock-induced electrical conductivity (free electrons). The position of the electric model of detonation kinetics are formulated. The results of experiments with liquid nitromethane and monocrystalline PENT are explained.

Keywords: condensed explosives, shock wave, electric breakdown, detonation, electric model of detonation kinetics.

REFERENCES

1. A.N. Dremine, S.D. Savrov, V.S. Trofimov, K.K. Shvedov. Detonation Waves in Condensed Media. Moscow: Nauka. (1970).
2. L.A. Altshuler, V.S. Zhuchenko, A.D. Levin. Shock Waves and Extreme States of Matter. Ed. by V.E. Fortov et al. Moscow.: Nauka. (2000).
3. Yu.B. Khariton. Collection of Scientific Articles. Sarov. RFNC-VNIIEF. 247 (2003).
4. G.T. Afanasyev, V.K. Bobolev, A.V. Dubovik, V.S. Zhuchenko. Detonation of Explosives and Safety of Explosive Works. Collection of works No. 63/20. Edited by Dubnov L.V. Moscow: Nedra, 86 (1967).
5. A.M. Dremine. Toward Detonation Theory. Springer Science + Business Media. (1999).
6. L.V. Dubnov, V.A. Sukhykh, I.I. Tomashevich // Fiz. Gor. Vzd. 7, 147 (1971).
7. C.A. Handley, B.D. Lambourn, N.J. Whitworth, H.R. James, W.J. Belfield // Appl. Phys. Rev. 5, 01133 (2018).
8. C.M. Tarver, S.K. Chidester, A.L. Nichols // J. Phys. Chem. 100, 5794 (1996).
9. C.M. Tarver, A.L. Nichols // Proc. of 11-th Detonation Symp. Snowmass Villiage. (USA). 281 (1998).
10. V.G. Morozov, I.I. Karpenko. Proc. of the Int. Conf. "VII Khariton Thematic Scientific Readings" / Edited by Mikhailov A.L. Sarov: RFNC-VNIIEF. 5, (2005).
11. Karpenko, V.G. Morozov, O.N. Chernysheva and Yu.V. Yanilkin // Russ. J. Phys. Chem. B. 2, 157 (2008).
12. Yu.V. Yanilkin, V.G. Morozov, I.I. Karpenko, O.N. Chernysheva // VANT, series "Theoretical and Applied Physics". 3, 37 (2015).
13. K.F. Grebenkin, M.M. Gorshkov, A.L. Zherebtsov // Proc. of the Int. Conf. "V Khariton Thematic Scientific Readings" / Edited by Mikhailov A.L. Sarov: RFNC-VNIIEF. 188 (2003).
14. K.F. Grebenkin, A.L. Zherebtsov M.V., Taranik // Fiz. Gor. Vzd. No. 5, 32 (2005).
15. A.N. Rabotinsky, S.P. Smirnov, V.S. Soloviev, E.V. Kologanov // Fiz. Gor. Vzd. 23 (1987).
16. J.N. Maycock, D.E. Grabenstein // Science. 152, 508 (1966).
17. F.I. Ivanov, V.D. Sarychev, N.A. Urban // Fiz. Gor. Vzd. 24, 98 (1988).
18. F.I. Ivanov // Pros. X Symposium on Gorenje and Explosion. Chernogolovka: IPCP. 64 (1992).
19. F.I. Ivanov, I.S. Lobova, G.V. Nazarova // Izvestiya AN SSSR. Ser. Phys. 54, 1180 (1990).
20. V.A. Borisenok, V.M. Bel'skii // Pros. of the International Conference "IX Khariton Thematic Scientific Readings" / Edited by A.L. Mikhailov. Sarov: RFNC-VNIIEF. 56. (2007).
21. V.A. Borisenok, V.M. Bel'skii // Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics. 2, 187 (2008).
22. V.I. Oleshko, V.I. Korepanov, V.M. Lisitsyn, V.P. Tsipilev // Fiz. Gor. Vzd. 43, 87 (2007).
23. V.I. Oleshko. Diss. Doc. of Phys. and Math. Sci. Tomsk: TPU. Gl. 6, 7 (2009).
24. V.I. Oleshko, V.M. Lisitsyn, A.S. Skripin, V.P. Tsipilev // JTF Lett. 38, 37 (2012).
25. W.P. Brooks // J. Appl. Phys. 36, 2788 (1965).
26. R.A. Graham, W.J. Halpin // J. Appl. Phys. 39, 5077 (1968).
27. K. Raha, J.S. Chhabra // Def. Sci. J. 41, 21 (1991).
28. B.M. Dobratz // LLNL Explosive Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants. Livermore (California): University of California. (1981).
29. Electrical Phenomena in Shock Waves. Monograph. Edited by V.A. Borisenok et.al. Sarov. RFNC-VNIIEF. (2005).
30. R.J. Eichelberger, G.E. Hauer. Les ondes de Detonation. Paris: Editions du Centre National de la Recherche Scientifique. 363 (1962).
31. V.N. Mineev, A.G. Ivanov // UFN. 119, 75 (1976).
32. R.A. Graham. Solids Under High-Pressure Shock Compression. Mechanics physics and chemistry. N.Y.: Springer. (1993).

33. *F.E. Allison* // Appl. Phys. 36, № 7, 2111 (1965).
34. *Yu. Skryl, A.A. Belak, M.M. Kuklja* // Phys. Rev. B 76, 064107 (2007).
35. *S.Yu. Sedov, V.A. Borissenok* // Physics of Atomic Nuclei. 82, 11, 1547, (2019).
36. *A.G. Antipenko, A.N. Dremin, S.S. Nabatov, V.V. Yakushev* // Fiz. Gor. Vzd. 11, 438 (1975).
37. *V.V. Yakushev, A.N. Dremin* // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 216, 857 (1974).
38. *S.S. Nabatov, V.V. Yakushev, A.N. Dremin* // Fiz. Gor. Vzd. 2, 251 (1976).
39. *S.S. Nabatov, V.V. Yakushev, A.N. Dremin* // Fiz. Gor. Vzd. 11, 300 (1975).
40. *R.A. Graham, F.W. Neilson, W.B. Benedick* // J. Appl. Phys. 36, 1777 (1965) (2004).
41. *E.Z. Novitsky, V.D. Sadunov* // Fiz. Gor. Vzd. 5, 104 (1985).
42. *G.E. Hauver* // J. Appl. Phys. 36. 2113 (1965).
43. *K. Raha, J.S. Chhabra* // Def. Sci. J. (India). 41, 295 (1991).
44. *M.A. Cook*. The Science of Industrial Explosives. Salt Lake City. (USA): IRECO Chemicals. (1974).
45. *M.M. Gorshkov, K.F. Grebenkin, V.T. Zaikin et al.* // Techn. phys. lett. 30, 631 (2005).
46. *Yu.M. Poplavko*. Physics of dielectrics. Kiev: Vishcha shkola. (1980).
47. *V.A. Borisenok, V.A. Bragunets, V.G. Simakov, E.E. Lomteva, Yu.N. Deryugin* // Khim. Fizika. 33, 43 (2014).
48. *N.N. Semenov*. Chain reactions. Moscow: Nauka. (1986).
49. *S.N. Buravova, A.A. Veretennikov, A.N. Dremin*. Detonation of explosives and safety of explosive works / Edited by Dubnov L.V. Collection of works No. 63/20. Moscow: Nedra, (1967).
50. *A.N. Dremin, Koldunov S.A.* Detonation of explosives and safety of explosive works / Edited by Dubnov L.V. Collection of works No. 63/20. Moscow: Nedra, (1967).
51. *J.J. Dick, R.N. Mulford, W.J. Spencer et al.* // J. Appl. Phys. 70, 3572 (1991).
52. *V.A. Borisenok, V.A. Bragunets, V.G. Simakov* // Khim. Fizika. 32, 51 (2013).
53. *Yu.A. Gruzdkov, Y.M. Gupta* // J. Phys. Chem. A 104, 11169 (2000).
54. *V.V. Azatyan* // Russ. J. Phys. Chem. B 2021. V. 15. № 2. P. 278.

УДК 533.6.011.5

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

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

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

*E-mail: vyl69@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024;
после доработки 17.01.2024;
принята в печать 22.01.2024

Рассмотрено современное состояние исследований по измерению концентрации электронов в низкотемпературной плазме в окрестности сильной ударной волны, моделирующей условия входа спускаемых космических аппаратов в атмосферу Земли. Проанализированы различные физико-химические процессы, приводящие к образованию низкотемпературной плазмы как перед фронтом ударной волны, так и в ударно-нагретом газе. Сделан критический обзор различных методов диагностики плазмы, отмечены их достоинства и недостатки. Проведен анализ многочисленных экспериментальных данных по измерению концентрации электронов в различных ударно-нагретых газах при различных условиях.

Ключевые слова: ударная волна, концентрация электронов, низкотемпературная плазма, методы диагностики, воздух.

DOI: 10.31857/S0207401X24070047

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесные физико-химические процессы, протекающие в ударно-нагретом слое воздуха вблизи поверхности спускаемого космического аппарата при его движении в атмосфере Земли, приводят к частичной ионизации газовой среды. При этом электроны оказывают существенное влияние на формирование радиационных тепловых потоков, направленных к поверхности аппарата [1]. В первую очередь это объясняется тем, что возбуждение электронных уровней атомов и молекул электронным ударом при высоких скоростях ударной волны становится преобладающим столкновительным процессом, инициирующим переход поступательной энергии ударно-нагретого газа в радиационную энергию [2]. Наличие высокой степени ионизации воздуха вблизи поверхности космического аппарата влияет также на распространение радиоволн, что может вызвать нарушение радиосвязи с аппаратом [3, 4]. Поэтому правильная оценка концентрации электронов в ударно нагретом газе играет важную роль в обеспечении безопасности полета [5].

Наиболее удобным инструментом для изучения неравновесных процессов, протекающих в низ-

котемпературной плазме, являются ударные трубы. В настоящее время в мировой практике эксплуатируется большое количество ударных труб, отличающихся друг от друга размерами, конструкцией и целью проводимых исследований. Достаточно полное описание действующих ударных установок приведено в обзорах [6–9]. Большой объем информации по радиационным характеристикам ударно-нагретого воздуха получен на установках EAST (Electric Arc Shock Tube) Исследовательского центра NASA (Ames, USA) [10], T6 Stalker (результат совместной работы Оксфордского университета и Центра гиперзвуковых исследований Университета Квинсленда) [11], а также на ударных туннелях X1, X2 и X3 Университета Квинсленда (Австралия) [12]. Среди действующих отечественных установок следует отметить экспериментальный комплекс “Ударная труба” НИИ механики МГУ, с использованием которого ведется исследование различных высокотемпературных процессов [13–16].

Измерение концентрации электронов в ударных волнах проводится с применением различных методов диагностики плазмы, которые фактически являются развитием известных подходов

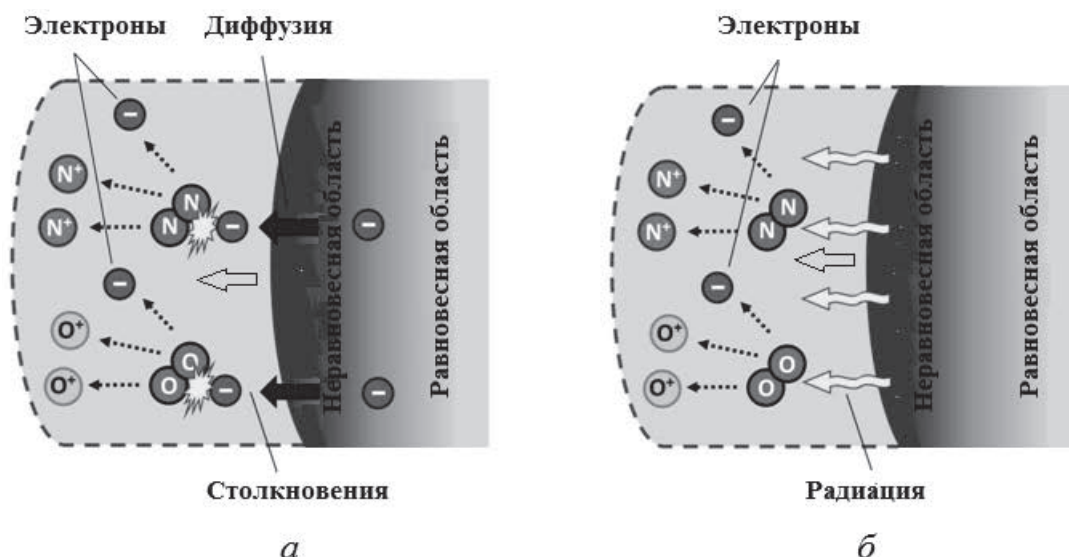


Рис. 1. Схематичное изображение ионизационных процессов перед ударной волной: а – диффузия, б – фотоионизация [20]. Стрелкой показано направление движения ударной волны.

к изучению газоразрядной плазмы [17]. К ним в первую очередь относятся зондовые, спектроскопические, интерферометрические и другие методы [18, 19]. В настоящей работе рассмотрено современное состояние исследований по данному направлению. В связи с тем, что количество публикаций по методам диагностики плазмы достаточно велико, в обзоре приведены наиболее типичные работы по каждому из рассмотренных вопросов.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Физико-химические процессы, приводящие к образованию низкотемпературной плазмы в окрестности сильной ударной волны, протекают как перед ее фронтом, так и в ударно-нагретом газе. Возникновение электронов перед ударной волной объясняется двумя конкурирующими механизмами: диффузией электронов из послударной области и фотоионизацией молекул коротковолновым вакуумно-ультрафиолетовым излучением ударно-нагретого газа [20]. Схематично эти процессы представлены на рис. 1, где показано, что ударная волна движется справа налево. Как показали эксперименты с электростатическими и магнитными зондами по исследованию диффузии электронов перед ударными волнами с числом Маха $M = 8-12$ в аргоне [21], диффузионный процесс способен обеспечить плотность электронов $n_e \approx 10^7 \text{ см}^{-3}$ на расстоянии около 1 м перед фронтом волны. Эти данные подтвержда-

ются результатами моделирования диффузионного процесса с участием электронов [22].

Серия зондовых измерений параметров низкотемпературной плазмы перед фронтом падающей ударной волны, проведенная в работе [23], позволила выделить причины изменения потенциала зонда, связанные с процессами фотоэффекта и фотоионизации, а также определить момент начала образования электронов перед фронтом ударной волны за счет излучения газа из высокотемпературной области за ударной волной. Как показано в работе [24], основным источником фотоэлектронов в воздухе являются молекулы O_2 , которые поглощают излучение, испускаемое молекулами азота в синглетных возбужденных состояниях $b^1 P$, $b'^1 \Sigma_u^+$ и $c_4'^1 \Sigma_u^+$ в области длин волн от 98 до 102.5 нм. Для расчета скорости фотоионизации разработана математическая модель, которая удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [25]. Более поздние варианты модели [26, 27] позволили ближе подойти к реальному физическому процессу.

Ионизационные процессы в ударно-нагретых молекулярных газах инициируются химическими реакциями ассоциативной ионизации [28]. В частности, в воздушной среде к ним относятся следующие реакции: $N + O \rightarrow NO^+ + e$, $N + N \rightarrow N_2^+ + e$, $O + O \rightarrow O_2^+ + e$. В приближении, когда прямо за ударным фронтом электроны отсутствуют, эта группа реакций отвечает за формирование первичных электронов. Процесс ассоциативной

ионизации особенно важен в неравновесной зоне ударно-нагретого газа, так как именно он отвечает за формирование радиационного теплового потока, направленного к поверхности спускаемого космического аппарата [29]. В атомарных газах инициирование ионизационного процесса в послеударной области осуществляется посредством реакции ионизации атома при его столкновении с другим атомом [30]. При этом рассматривается двухступенчатая модель реакции, когда атом при столкновении возбуждается до первого возбужденного состояния, а потом мгновенно ионизируется в результате другого столкновения.

ЗОНДОВЫЙ МЕТОД

Одним из наиболее ранних методов диагностики плазмы является метод зондов Ленгмюра [17]. Суть метода заключается во введении в плазму электрода-зонда, на который перетекают ионы и электроны из окружающей его газовой среды. При этом возникает ток, который зависит от напряжения между плазмой и поверхностью электрода. Параметры плазмы получаются из анализа вольт-амперной характеристики, полученной путем сканирования напряжения зонда. Основы теории ленгмюровского зонда подробно изложены в ряде работ и монографий (см., например, [31–33]). Основным достоинством метода является локальность измеряемых характеристик плазмы. К другому его преимуществу можно отнести простоту используемой аппаратуры, что позволяет быстро и без высоких затрат получить результат. И, наконец, число измеряемых параметров и диапазоны их измерений столь велики, что не имеют аналогов среди других методов диагностики плазмы.

В традиционной зондовой теории Ленгмюра предполагается, что $l \gg r_p \gg l_D$, где l – длина свободного пробега электронов в плазме, r_p – размер зонда и l_D – дебаевский радиус [31]. При высоких давлениях это соотношение нарушается и необходимо использовать теорию континуума [34]. Второе соотношение указывает на предельный случай бесконечно тонкого призондового слоя, что позволяет существенно упростить интерпретацию результатов зондовых измерений применительно к зондам цилиндрической и сферической формы. В целом область применения зондовой теории Ленгмюра охватывает диапазон давлений от 10^{-5} до 10^3 Торр и диапазон концен-

траций электронов от 10^7 до 10^{15} см^{-3} [35]. Следует отметить, что интерпретация зондовых измерений сама по себе может быть предметом отдельного изучения, так как она существенным образом зависит от параметров плазмы, размеров и формы зонда [36, 37].

Зондовая методика хорошо работает при измерении концентрации электронов в области перед фронтом сильной ударной волны. Как отмечалось в предыдущем разделе, процесс фотоионизации молекул O_2 ведет к образованию электронов-предшественников перед ударной волной. Этот эффект, в свою очередь, увеличивает толщину ударного слоя перед спускаемым космическим аппаратом, а также неравновесную температуру за фронтом ударной волны, что приводит к избыточному радиационному нагреву. Как показывают результаты численного анализа [38, 39], учет этого эффекта в условиях входа аппарата в атмосферу Земли со сверхорбитальной скоростью может привести к увеличению теплового потока, составляющему до 20%.

Серия экспериментов по зондовому измерению температуры и концентрации электронов перед сильной ударной волной в воздухе проведена в двухдиафрагменной поршневой ударной трубе HVST (Hyper Velocity Shock Tube), эксплуатируемой в Японском агентстве аэрокосмических исследований (JAXA) [40]. Начальное давление воздуха перед фронтом ударной волны p_0 во всех экспериментах равнялось 0.23 Торр, скорость ударной волны V_{sw} изменялась от 10.7 до 12.3 км/с. Измерения температуры (T_e) и концентрации (n_e) электронов выполнены с использованием одиночного зонда, сделанного из медного электрода диаметром 2 мм, боковая поверхность которого покрыта защитной керамической оболочкой. Зонд вставлялся вертикально в стенку ударной трубы, во избежание возможного влияния фотоэффекта. Обработка вольт-амперных характеристик зонда проведена с использованием простых аналитических соотношений.

Зависимость концентрации электронов n_e от расстояния x до ударного фронта при различных скоростях ударной волны показана на рис. 2. Видно, что с увеличением x и уменьшением скорости ударной волны величина n_e уменьшается. Концентрация нейтральных частиц газа в рассматриваемой области при $p_0 = 0.23$ Торр и температуре $T_0 = 300$ К составляет порядка

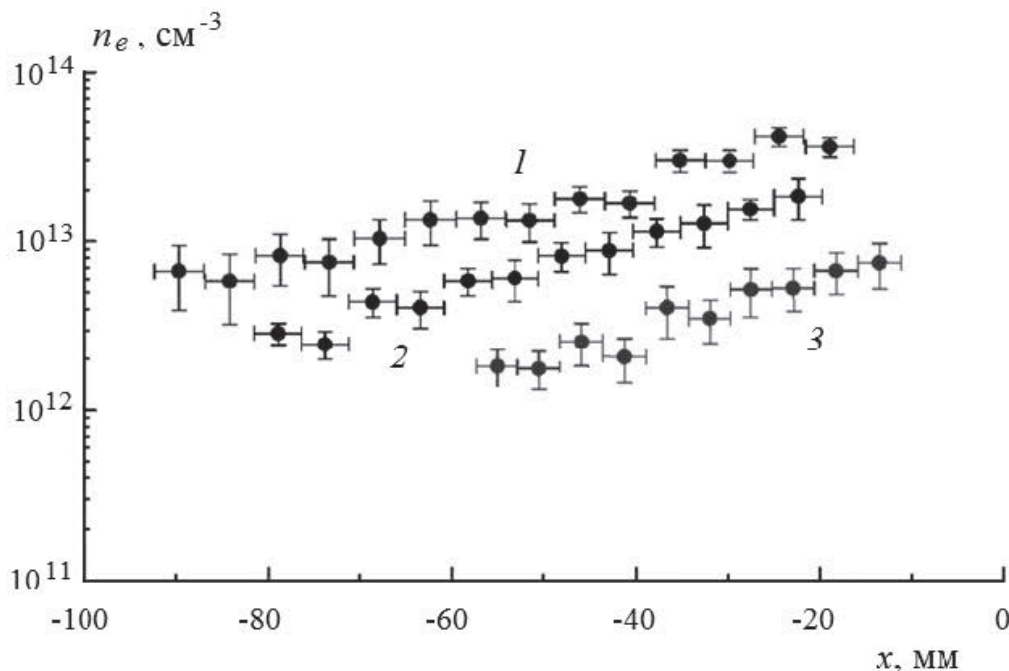


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов перед сильной ударной волной в воздухе от расстояния до ударного фронта, измеренная зондовым методом при $V_{SW} = 12.3$ (1), 11.5 (2) и 10.7 км/с (3) [40]. Начальное давление $p_0 = 0.23$ Торр.

$7.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Соответственно, степень ионизации воздуха при $V_{SW} = 12.3$ км/с на расстоянии $x = -80$ мм равна примерно 0.1%. Электронная температура T_e , необходимая для оценки концентрации n_e , при данных скоростях ударной волны практически постоянна и составляет величину порядка (4000 ± 1000) К.

Эксперименты по измерению электронной концентрации перед ударной волной с помощью зондовой методики проводились также в электро-разрядной ударной трубе ADST (Arc Driven Shock Tube), длительное время эксплуатируемой в ЦАГИ [41]. Использовались одиночные и двойные зонды с переменным и постоянным напряжением. Область исследованных параметров охватывает более широкий, чем в работе [40], интервал скоростей ударной волны (от 4.6 до 11.3 км/с при $p_0 = 0.2$ Торр) и расстояний от ударного фронта (до 80 см). Полученные результаты по измерению электронной концентрации перед ударной волной примерно в два раза меньше соответствующих данных, приведенных в работе [40]. Аналогичные эксперименты, проведенные в чистом азоте [42], дают примерно такие же значения для электронной концентрации, что и в работе [40].

Измерение электронной концентрации n_e в квазистационарной области течения за сильными ударными волнами в воздухе проводилось

в электроразрядной ударной трубе ADST при начальном давлении $p_0 = 0.2$ Торр и значении скорости ударной волны V_{SW} в интервале от 4.3 до 15 км/с [43]. Так как в рассматриваемых условиях число Кнудсена составляет величину порядка единицы, для обработки данных зондовых измерений использовались результаты работы [44], в которой построена приближенная теория работы зондов в переходном режиме.

Результаты зондовых измерений электронной концентрации в ударно-нагретом воздухе, полученных на установке ADST, представлены на рис. 3. Заштрихованная область соответствует значениям n_e , выбранным из большого числа экспериментов, проведенных при различных r_p . Сплошной кривой показаны результаты равновесного расчета. Видно, что при скоростях ударной волны $V_{SW} > 8$ км/с измеренные значения n_e совпадают с равновесной кривой. При скоростях более 9 км/с равновесные значения n_e значительно превышают экспериментальные. Этот факт может быть объяснен тем, что при $V_{SW} > 9$ км/с на смену механизму ассоциативной ионизации приходит процесс ионизации электронным ударом. При этом в зоне за ударной волной, где концентрация электронов выходит на постоянный уровень, может не выполняться условие локального термодинамического равновесия вследствие обеднения

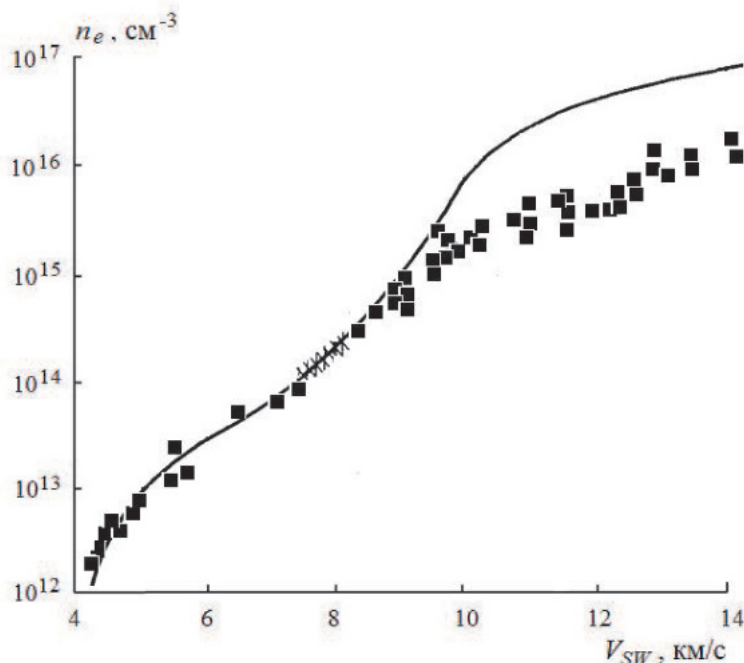


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов за сильной ударной волной в воздухе от скорости ударной волны, измеренная зондовым методом [43]. Линия — результаты равновесного расчета.

возбужденных состояний атомов за счет высвечивания [45]. С другой стороны, при больших давлениях газа, которые реализуются за сильной ударной волной, традиционная зондовая теория Ленгмюра теряет силу, а различного рода поправки на большую плотность газа и учет эффекта диффузии вблизи зонда, как правило, недостаточны для измерения абсолютных значений электронной концентрации [17]. Аналогичные измерения величины n_e за сильной ударной волной в воздухе при скоростях V_{SW} от 7 до 9 км/с и давлении $p_0 = 0.02$ Торр проведены в работе [46].

Зондовая методика широко используется также для измерения характеристик плазмы в различных газоразрядных и энергетических установках. В частности, временная эволюция плотности плазмы и температуры электронов в мощных импульсных магнетронных разрядах, где концентрация электронов может достигать значений $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$, измерена в работе [47] с помощью ленгмюровского зонда и метода лазерного томсоновского рассеяния. Теоретические и экспериментальные результаты использования электрических зондов для получения информации об эффективной скорости хемоионизации в высокотемпературных химически реагирующих неравновесных газовых смесях за отраженными ударными волнами в ударных трубах рассмотрены в работе [48].

МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Спектроскопический метод является в настоящее время наиболее распространенным методом анализа низкотемпературной плазмы за сильной ударной волной [49]. Методология определения концентрации электронов основана на подгонке теоретически рассчитанных спектральных характеристик ударно-нагретого газа к их измеренным значениям. В первую очередь это относится к изучению уширения атомарных линий вследствие эффекта Штарка, т.е. в результате взаимодействия излучающих атомов с микрополями окружающих их электронов и ионов [50]. Другая разновидность спектрального метода — процедура сопоставления измеренных интенсивностей спектральных линий атомов с расчетными данными [51]. При этом используются достаточно сложные столкновительно-радиационные модели, которые затрудняют широкое применение данной разновидности на практике.

При спектроскопическом анализе низкотемпературной плазмы на основе штарковского уширения атомарных линий особый интерес представляет линия атома водорода H_β ($\lambda = 486$ нм) серии Бальмера. В молекулярных газах с небольшой примесью паров воды или молекулярного водорода эта линия имеет ярко выраженный мак-

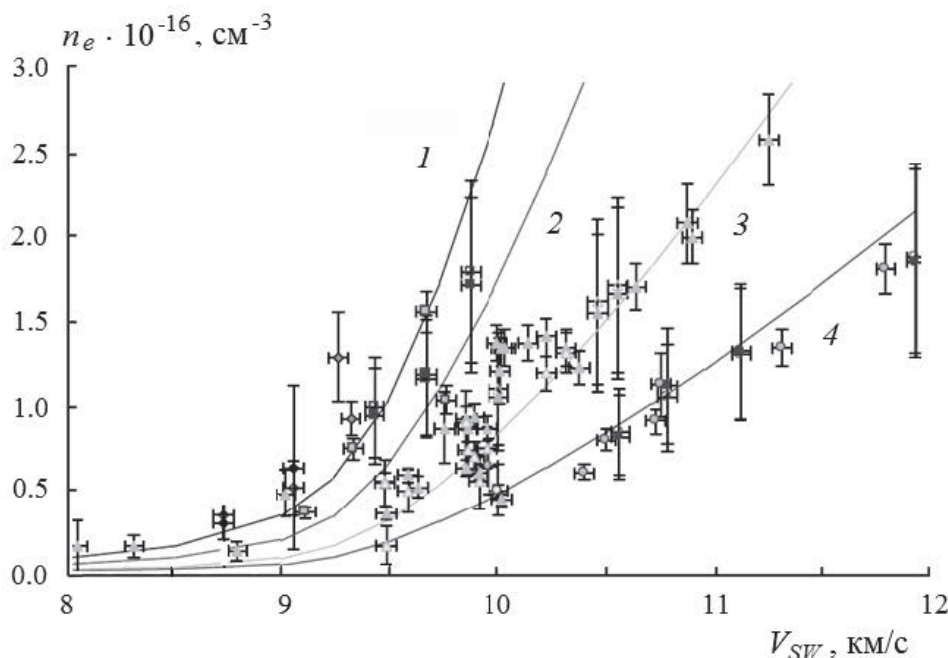


Рис. 4. Электронные концентрации, измеренные за сильной ударной волной в воздухе на основе анализа штарковского уширения линий N (410 и 411 нм) при $p_0 = 0.9$ (1), 0.5 (2), 0.2 (3) и 0.1 Торр (4) [57]. Линии — результат равновесного расчета.

симум на интегральной спектрограмме излучения и не затенена молекулярными полосами [52]. Расчет штарковского уширения линий атома водорода при различных значениях концентрации и температуры электронов представлен в работе [53] в виде табличных данных. В предположении, что электронная температура составляет ≈ 10000 К, а приведенная масса иона равна 1.0, эти табличные данные для линии H_β были параметризованы в работе [54] в виде $n_e = 1.0 \times 10^{16} (\Delta\lambda_{FWHM})^{1.47} \text{ см}^{-3}$. В этом выражении $\Delta\lambda_{FWHM}$ представляет собой полную ширину на половине максимума (FWHM — full width at half maximum) интенсивности линии H_β , измеренную в нанометрах. Данный метод анализа низкотемпературной плазмы, основанный на спектроскопическом измерении тонкой структуры линии H_β , достаточно часто используется при определении концентрации электронов в неравновесной области ударно-нагретого газа (см., например, [55, 56]).

Измерение концентрации электронов в ударно-нагретом газе достаточно часто проводится на основе анализа штарковского уширения других атомарных линий. В частности, большой объем экспериментальной информации применительно к условиям входа космического аппарата в атмосферу Земли со сверхорбитальной скоростью получен на ударной установке EAST, где для опре-

деления величины n_e используются измеренные профили линий H_α при $\lambda = 656$ нм и N при $\lambda = 410$ и 411 нм [57].

На рис. 4 представлена зависимость концентрации электронов n_e от начального давления p_0 в набегающем потоке и скорости ударной волны V_{SW} . Линиями показаны результаты равновесного расчета. Видно, что с ростом p_0 и V_{SW} степень ионизации воздуха быстро увеличивается. Разброс экспериментальных данных достаточно хорошо соответствует равновесным значениям с небольшой тенденцией к превышению при низких скоростях и высоких давлениях. Интересно сравнить данные, приведенные на рис. 4, с результатами измерения n_e зондовым методом, показанными на рис. 3. Анализ представленной информации позволяет сделать вывод о том, что зондовая методика плохо работает при высоких скоростях ударной волны, когда концентрация электронов в ударно-нагретом воздухе превышает 10^{15} см^{-3} .

Исследование характеристик низкотемпературной плазмы, основанное на измерении поглощения лазерного излучения, проведено в работе [58]. В качестве рабочей среды использовалась ударно-нагретая смесь 1% $O_2 + Ar$ за отраженной ударной волной при температуре газа ~ 10000 К и давлении ~ 0.5 атм. Концентрация электронов

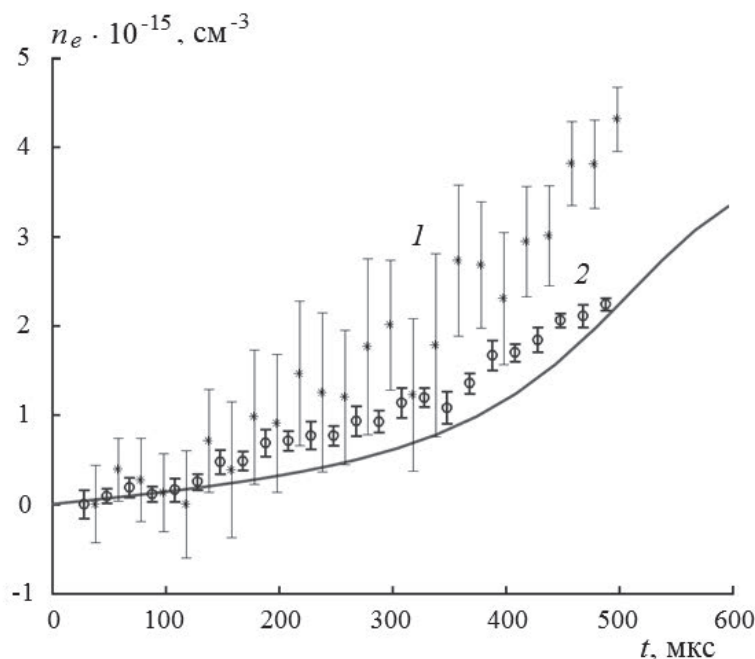


Рис. 5. Временная зависимость концентрации электронов в смеси 1% $O_2 + Ag$ за отраженной ударной волной при $T=11209$ К и $p = 0.37$ атм, измеренная методами штарковского уширения (1) и штарковского сдвига (2) [58]. Линия – результаты расчета.

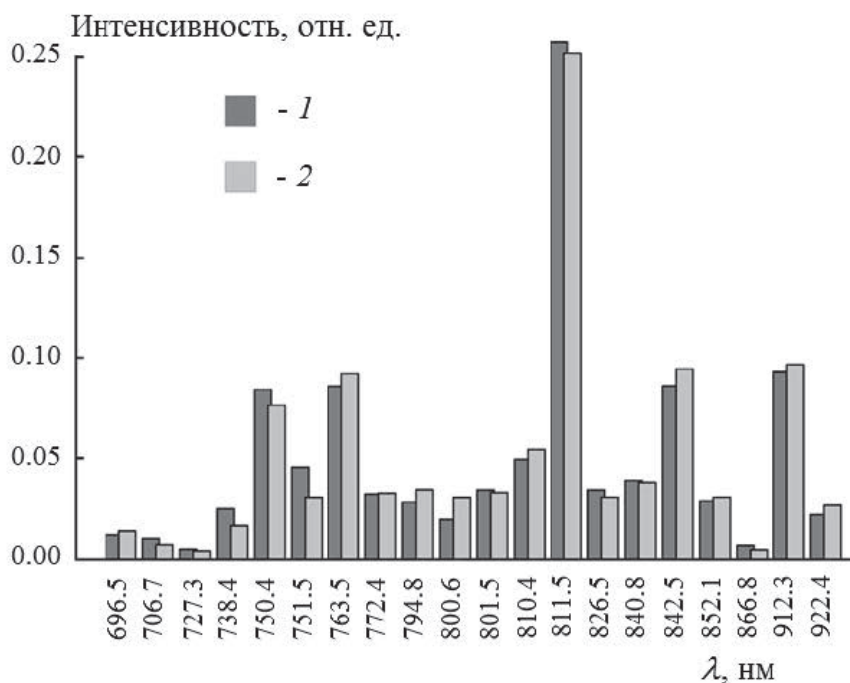


Рис. 6. Интенсивность эмиссионных спектральных линий аргона, измеренная в плазме магнетронного разряда при мощности разряда 1 кВт и давлении 0.06 Па (1) и вычисленная с помощью столкновительно-радиационной модели (2) [62].

определялась по штарковскому сдвигу линии атома кислорода на длине волны $\lambda = 926$ нм, а также по штарковскому уширению линии атома кислорода на длине волны $\lambda = 777$ нм. Связь между n_e и спектроскопическими параметрами

определялась с помощью известных соотношений [59]. Для зондирования атомов кислорода в возбужденном состоянии использовались два лазера с распределенной обратной связью, настроенные на соответствующие переходы. На рис. 5 показана

эволюция электронной концентрации за отраженной ударной волной при $T = 11\,209$ К и $p = 0.37$ атм, измеренная различными методами. Сплошной линией показаны результаты расчета с использованием упрощенной столкновительно-радиационной модели [60]. Видно, что оба спектроскопических метода дают примерно одинаковые результаты, хорошо согласующиеся с расчетными данными. Аналогичное исследование применительно к ударно-нагретому кислороду и смеси CO + Ar проведено в недавней работе [61].

Для определения величины n_e в низкотемпературной плазме достаточно широко используется метод OES (Optical Emission Spectroscopy) [49, 51, 62–64]. В основе метода лежит процедура подгонки относительных интенсивностей эмиссионных линий, рассчитанных по столкновительно-радиационной модели при определенных значениях n_e , к экспериментальным данным. В частности, метод применен для исследования параметров плазмы магнетронного разряда на лабораторной установке UVN-200MI (Томский политехнический университет) [62]. В качестве тестового газа был выбран аргон. Наиболее яркие спектральные линии в зарегистрированном спектре эмиссии аргоновой плазмы соответствуют переходам $2p \rightarrow 1s$ и лежат в диапазоне $\lambda = 660\text{--}930$ нм, верхний предел которого определяется чувствительностью спектрометра. Сравнение экспериментальных и теоретических значений интенсивности спектральных линий после минимизации оценочной функции показано на рис. 6. Экспериментальные данные соответствуют спектру излучения аргона, измеренному при мощности разряда 1 кВт и давлении 0.06 Па. Минимуму оценочной функции соответствует значение концентрации электронов $n_e = 3.15 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для измерения больших значений концентрации электронов в низкотемпературной плазме ($n_e \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$) используются различные интерферометрические методы [65, 66]. В этих методах диагностика плазмы основывается на ее зондировании пучком электромагнитных волн и определении разности фаз между прошедшей через плазму волной и опорным когерентным сигналом. Измерение фазового сдвига проводится с помощью различного рода интерферометров [67]. Традиционно для интерферометрии плазмы ис-

пользуются интерферометры, построенные по схеме Майкельсона (Michelson) или Маха–Цендера (Mach–Zehnder) [68]. Интерферометрические методы достаточно широко используются как в исследованиях по физике плазмы [69–71], так и при изучении управляемого термоядерного синтеза [72, 73] как надежное средство измерения абсолютных значений электронной плотности.

Методы интерферометрического анализа структуры ударных волн и неравновесных явлений в ударных волнах не столь распространены, как зондовые и спектроскопические методы [74]. Исследование ионизационных процессов за сильной ударной волной в аргоне при числах Маха ударной волны $M \sim 16$, начальном давлении $p_0 = 5$ Торр и конечной концентрации электронов $n_e \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ проведено в работе [75]. Показано, что за фронтом падающей ударной волны развиваются синусоидальные неустойчивости, которые влияют на всю ударную структуру, включая область ионизационной релаксации, область каскадного нарастания электронной концентрации и конечное квазиравновесное состояние. Для экспериментов использовалась ударная труба UTIAS (University of Toronto's Institute of Aerospace Studies), работающая по принципу детонационного горения и оснащенная интерферометром Маха–Цендера для определения параметров низкотемпературной плазмы за падающей ударной волной. Интерферометр имел импульсный рубиновый лазерный источник света и был способен одновременно снимать две интерферограммы на длинах волн 347.2 и 694.3 нм. С помощью этих интерферограмм определялись концентрация электронов и плотность газа в потоке.

На рис. 7 показано сравнение измеренной зависимости концентрации электронов n_e от расстояния x до ударного фронта с имеющимися расчетными данными. Видно, что используемый интерферометрический метод хорошо работает при высоких концентрациях электронов в условиях достаточно протяженной неравновесной зоны. Теоретический расчет профиля концентрации $n_e = n_e(x)$ выполнен в работе [76] с использованием столкновительно-радиационной модели, которая включает в себя 31 возбужденный уровень нейтрального аргона, а также основные состояния однозарядного иона. Наблюдается достаточно хорошее согласие измеренных и вычисленных значений n_e .

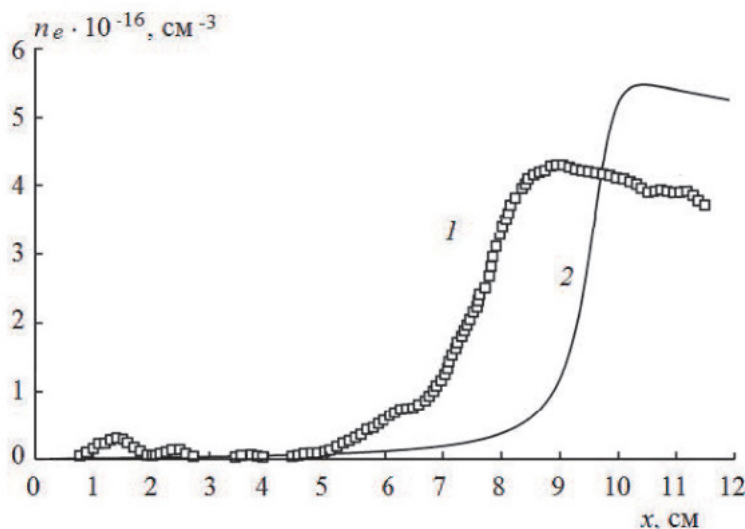


Рис. 7. Сравнение экспериментальной зависимости $n_e = n_e(x)$ за падающей ударной волной в Ag (1) при $p_0 = 5$ Торр и $V_{sw} = 4.2$ км/с [75] с результатами расчета (2) по столкновительно-радиационной модели [76].

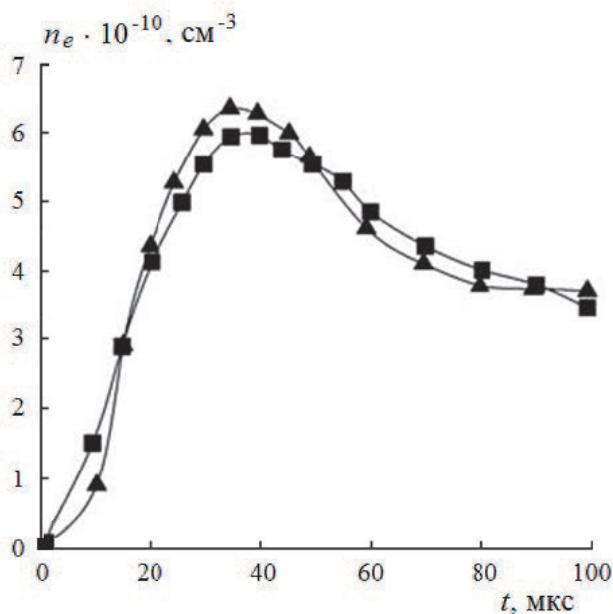


Рис. 8. Сравнение временных зависимостей n_e , измеренных СВЧ-интерферометром с линиями Лехера (треугольники) и рупорно-линзовой фокусировкой (квадраты) при воспламенении смеси 0.5% $\text{CH}_4 + 2\% \text{O}_2 + 97.5\% \text{Ag}$ за отраженной ударной волной [77].

Результаты измерения концентрации свободных электронов при окислении смесей ацетилена и метана с кислородом, сильно разбавленных аргонном, за отраженной ударной волной получены в работе [77] методом микроволновой интерферометрии. Использовались два типа СВЧ-интерферометров различной конструкции, различающихся как длиной волны СВЧ-излучения, так

и системами ввода СВЧ-излучения в исследуемую плазму. В первом случае применялась рупорно-линзовая фокусировка ($\lambda = 8$ мм), во втором — фокусировка по линиям Лехера (Lecher) ($\lambda = 16$ мм).

На рис. 8 показано временное изменение концентрации электронов в продуктах сгорания смеси 0.5% $\text{CH}_4 + 2\% \text{O}_2 + 97.5\% \text{Ag}$ за отраженной ударной волной при $T = 2750$ К и $p = 1$ атм. Видно, что профили концентрации электронов, измеренные двумя разными интерферометрами, практически идентичны друг другу. Аналогичные измерения концентрации электронов проведены в работе [78].

Интерферометрические методы используются также для измерения концентрации электронов в различных газоразрядных и лазерных устройствах. В частности, простой интерферометрический метод оценки n_e в плазме, образующейся в переходном искровом разряде в аргоне при атмосферном давлении, разработан в работе [79]. Метод основывается на зондировании плазмы пучком He–Ne-лазера с использованием интерферометра Майкельсона. Измеренная плотность электронов составила величину $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при напряжении 7.0 кВ. Изучение профиля плотности лазерной плазмы проведено в работе [80] с использованием оптического интерферометра Маха–Цендера. В качестве источника зондирующего света применялся азотный УФ-лазер (длина волны — 337 нм, энергия ~ 150 мкДж, длительность импульса ~ 5 нс). Для генерации лазерной плазмы

использовалась металлическая мишень (Fe, Cu), на которую воздействовал мощный Nd-лазер (длина волны – 1.054 мкм, энергия импульса – до 20 Дж, длительность импульса – 15 нс).

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Экспериментальное исследование ионизационных процессов в ударных волнах проводится и с помощью ряда других методов. В частности, для локальных измерений концентрации низкотемпературной плазмы используется метод резонансных СВЧ-зондов [81–83]. По сравнению с зондами Ленгмюра, которые традиционно применяются при измерении электронной концентрации, результаты измерений с помощью СВЧ-зонда в линейном режиме определяются только плотностью плазмы и не зависят от электронной температуры. Метод успешно применен для определения электронной концентрации за сильной ударной волной в воздухе при начальном давлении $p_0 = 0.2$ Торр и значениях скорости ударной волны V_{SW} в интервале от 5 до 7 км/с [43]. Измерения проводились в электроразрядной ударной трубе ADST с помощью СВЧ-рефлектометра, работающего на частоте 39 ГГц. Результаты измерения величины n_e перед фронтом сильной ударной волны в воздухе при $p_0 = 0.2$ Торр и скоростях ударной волны до 11.3 км/с приведены в работе [84].

Одним из наиболее точных методов измерения электронной плотности в плазме является метод лазерного томсоновского рассеяния [85]. Метод требует использования мощного импульсного лазера и сложной системы регистрации. Поэтому он относится к диагностическим методам, используемым в фундаментальных научных исследованиях, но из-за своей сложности малоприменим для широкого применения. Метод используется при исследовании газоразрядной [86, 87] и лазерно-индуцированной плазмы [88, 89]. Описание теории томсоновского рассеяния применительно к диагностике низкотемпературной лазерно-индуцированной плазмы и обзор результатов экспериментальных исследований с использованием данного метода приведены в работе [90]. В экспериментах обычно используется импульсный лазер, частота повторения импульсов в котором составляет величину ~ 10 или 100 Гц [91]. Для измерения электронной концентрации перед сильной ударной волной ($V_{SW} \sim 12$ км/с) такой частоты повторения недостаточно [40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие высокой степени ионизации воздуха вблизи спускаемого космического аппарата, движущегося в атмосфере Земли с орбитальной и суперорбитальной скоростью, приводит к возбуждению электронных уровней атомов и молекул электронным ударом, что инициирует переход поступательной энергии ударно-нагретого газа в радиационную энергию и, соответственно, определяет уровень радиационных тепловых потоков к поверхности аппарата.

Возникновение электронов перед ударной волной объясняется двумя конкурирующими механизмами: диффузией электронов из послеударной области и фотоионизацией молекул коротковолновым вакуумно-ультрафиолетовым излучением ударно-нагретого газа. Ионизационный процесс за ударной волной инициируется химическими реакциями ассоциативной ионизации. Данный процесс особенно важен в неравновесной зоне ударно-нагретого газа, так как именно он отвечает за формирование радиационных тепловых потоков.

Наиболее удобным инструментом для изучения неравновесных процессов, протекающих в низкотемпературной плазме вблизи поверхности спускаемого космического аппарата, являются ударные трубы. Измерение концентрации электронов проводится с использованием различных методов диагностики плазмы, основными из которых являются зондовые, спектроскопические и интерферометрические. Полученная экспериментальная информация имеет важное значение для тестирования моделей физической и химической кинетики возбуждения и дезактивации электронно-возбужденных состояний атомов и молекул, которые позволяют оценить радиационные тепловые потоки, направленные к поверхности аппарата.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119012990112-4) при частичной финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 23-19-00096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shang J.S., Surzhikov S.T. // Prog. Aerospace Sci. 2012. V. 53. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.02.003>

2. Суржиков С.Т. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 48.
3. Bykova N.G., Gochelashvily K.S., Karfidov D.M. et al. // Appl. Optics. 2017. V. 56. P. 2597. <https://doi.org/10.1364/AO.56.002597>
4. Luís D., Giangaspero V., Viladegut A. et al. // Acta Astronaut. 2023. V. 212. P. 408. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.07.028>
5. Uyanna O., Najafi H. // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 341. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.047>
6. Experimental methods of shock wave research / Eds. Igra O., Seiler F. N.Y.: Springer, 2016.
7. Reyner P. // Prog. Aerospace Sci. 2016. V. 85. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2016.04.002>
8. Gu S., Olivier H. // Prog. Aerospace Sci. 2020. V. 113. № 100607. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2020.100607>
9. Герасимов Г.Я., Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 17.
10. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D., Bose D. // J. Thermophys. Heat Trans. 2015. V. 29. P. 209. <https://doi.org/10.2514/1.T4000>
11. McGilvray M., Doherty L.J., Morgan R.G., Gildfind D.E. // AIAA Paper. 2015. № 3543. <https://doi.org/10.2514/6.2015-3543>
12. Wei H., Morgan R.G., McIntyre T.J. // AIAA Paper. 2017. № 4531. <https://doi.org/10.2514/6.2017-4531>
13. Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Yu., Shatalov O.P., Tunik Yu.V., Zabelinskii I.E. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 034317. <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
14. Котов М.А., Козлов П.В., Герасимов Г.Я. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 31.
15. Tereza A.M., Kozlov P.V., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu., Zabelinsky I.E., Bykova N.G. // Acta Astronaut. 2023. V. 204. P. 705. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
16. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 34.
17. Ступоченко Е.В., Лосев С. А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
18. Лохте-Хольтгревен В. Методы исследования плазмы. Л.: Наука, 1970.
19. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008.
20. Lemal A., Nomura S., Fujita K. // Hypersonic Meteoroid Entry Physics. Eds. Colonna G., Capitelli M., Laricchiuta A. Bristol: IOP Publ., 2019. P. 9.
21. Weymann H.D. // Phys. Fluids. 1969. V. 12. P. 1193. <https://doi.org/10.1063/1.1692651>
22. Kim M., Gülhan A., Boyd I.D. // J. Thermophys. Heat Transf. 2012. V. 26. P. 244. <https://doi.org/10.2514/1.T3716>
23. Котов М.А., Козлов П.В., Осипенко К.Ю., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 42.
24. Железняк М.Б., Мнацаканян А.Х., Сизых С.В. // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 3. С. 423.
25. Penney G.W., Hummert G.T. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 572. <https://doi.org/10.1063/1.1658715>
26. Naidis G.V. // Plasma Sources Sci. Technol. 2006. V. 15. P. 253. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/2/010>
27. Jiang M., Li Y., Wang H., Zhong P., Liu C. // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. № 012127. <https://doi.org/10.1063/1.5019478>
28. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Y., Yegorov I.V. // J. Thermophys. Heat Transf. 1998. V. 12. P. 172. <https://doi.org/10.2514/2.6342>
29. Дикалюк А.С., Суржиков С.Т. // Изв. РАН. МЖГ. 2013. № 1. С. 143.
30. Katsurayama H., Matsuda A., Abe T. // AIAA Paper. 2007. № 4552. <https://doi.org/10.2514/6.2007-4552>
31. Cherrington B.E. // Plasma Chem. Plasma Process. 1982. V. 2. P. 113. <https://doi.org/10.1007/BF00633129>
32. Алексеев Б.В., Котельников В.А. Зондовый метод диагностики плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1988.
33. Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1996.
34. Bryant P.M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. № 014013. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/18/1/014013>
35. Еришов А.П. Метод электрических зондов Ленгмюра. М.: Изд-во МГУ, 2007.
36. Demidov V.I., Ratynskaia S.V., Rypdal K. // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. P. 3409. <https://doi.org/10.1063/1.1505099>
37. Merlino R.L. // Am. Ter. J. Phys. 2007. V. 75. P. 1078. <https://doi.org/10.1119/1.2772282>
38. Stanley S.A., Carlson L.A. // J. Spacecr. Rockets. 1992. V. 29. P. 190. <https://doi.org/10.2514/3.26334>
39. Johnson C.O., Mazaheri A., Gnotto P. et al. // AIAA Paper. 2011. № 3145. <https://doi.org/10.2514/6.2011-3145>
40. Nomura S., Kawakami T., Fujita K. // J. Thermophys. Heat Transf. 2021. V. 35. P. 518. <https://doi.org/10.2514/1.T6057>

41. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А., Чернышев В.М. // Уч. записки ЦАГИ 1977. Т. 8. № 6. С. 49.
42. Fujita K., Sato S., Abe T., Matsuda A. // AIAA Paper. 2001. № 2765. <https://doi.org/10.2514/6.2001-2765>
43. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А., Чернышев В.М. // Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. № 3. С. 449.
44. Kirchhoff R.H., Peterson E.W., Talbot L. // AIAA Journal. 1971. V. 9. P. 1686. <https://doi.org/10.2514/3.49974>
45. Залогин Г.И., Лунев В.В., Пластинин Ю.А. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 1. С. 105.
46. Wang S., Cui J.P., Fan B.C., et al. // Shock waves / Ed. Jiang Z. Berlin: Springer, 2005. P. 269.
47. Ryan P.J., Bradley J.W., Bowden M. D. // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. № 040702. <https://doi.org/10.1063/1.5094602>
48. Власов П.А., Михайлов Д.И., Панкратова И.Л., Полянский В.А. // Изв. РАН. МЖГ. 2020. № 6. С. 17.
49. Anbuselvan K.K.N., Anand V., Krishna Y., Rao M.G. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2021. V. 272. № 107744. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107744>
50. Konjević N., Ivković M., Sakan N. // Spectrochim. Acta, Part B. 2012. V. 76. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.026>
51. Chai K.-B., Kwon D.-H. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2019. V. 227. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.02.015>
52. Kozlov P.V., Zabelinsky I.E., Bykova N.G., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu., Tunik Yu.V. // Acta Astronaut. 2022. V. 194. P. 461. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.10.032>
53. Gigosos M.A., Cardenoso V. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 4795. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/20/029>
54. Gigosos M.A., Gonzalez M.A., Cardenoso V. // Spectrochim. Acta, Part B. 2003. V. 58. P. 1489. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1)
55. Fujita K., Sato S., Abe T., and Otsu H. // J. Thermophys. Heat Transf. 2003. V. 17. P. 210. <https://doi.org/10.2514/2.6753>
56. Yamada G. // AIAA J. 2022. V. 60. P. 5645. <https://doi.org/10.2514/1.J061470>
57. Cruden B.A. // J. Thermophys. Heat Transf. 2012. V. 26. P. 222. <https://doi.org/10.2514/1.T3796>
58. Li Y., Wang S., Strand C.L., Hanson R.K. // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. № 025007. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abdd12>
59. Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. М.: Мир, 1978.
60. Li Y., Wang S., Strand C.L., Hanson R.K. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 3687. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c00466>
61. Minesi N.Q., Nair A.P., Richmond M.O., Kuenning N.M., Jelloian C.C., Spearrin R.M. // Appl. Opt. 2023. V. 62. P. 782. <https://doi.org/10.1364/AO.479155>
62. Evdokimov K.E., Konischev M.E., Pichugin V.F., Sun Z. // Resource-Efficient Technol. 2017. V. 3. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.04.002>
63. Lin K., Nezu A., Akatsuka H. // Jpn. J. Appl. Phys. 2022. V. 61. № 116001. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac88ac>
64. Wang Y.-F., Zhu X.-M. // Spectrochim. Acta Part B. 2023. V. 208. № 106777. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106777>
65. Хилд М., Уортон С. Микроволновая диагностика плазмы. М.: Атомиздат, 1968.
66. Голант В.Е. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы. М.: Наука, 1968.
67. Душин Л.А. СВЧ-интерферометры для измерения плотности плазмы в импульсном газовом разряде. М.: Атомиздат, 1973.
68. Seo S.-H. // Fusion Eng. Design. 2023. V. 190. № 113501. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2023.113501>
69. Cappelli M.A., Gascon N., Hargus W.A., Jr. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 4582. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/21/013>
70. Dittmann K., Kullig C., Meichsner J. // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. V. 21. № 024001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/2/024001>
71. Tudisco O., Fabris A.L., Falcetta C. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. № 033505. <https://doi.org/10.1063/1.4797470>
72. Seo S.-H., Park J., Wi H.M. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. № 084702. <https://doi.org/10.1063/1.4817305>
73. Сидоров А.В., Круткин О.Л., Алтухов А.Б. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 4. С. 553.
74. Власов П.А., Карасевич Ю.К., Панкратьева И.Л., Полянский В.А. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2008. Т. 6. № 1.
75. Glass I.I., Liu W.S. // J. Fluid Mech. 1978. V. 84. P. 55. <https://doi.org/10.1017/S002211207800004X>
76. Kapper M.G., Cambier J.-L. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 113308. <https://doi.org/10.1063/1.3585688>
77. Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N. et al. // Combust. Sci. Technol. 2016. V. 188. P. 1815. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1211861>
78. Toujani N., Alquaity A.B.S., Farooq A. // Rev. Sci. Instrum. 2019. V. 90. № 054706. <https://doi.org/10.1063/1.5086854>
79. Lim J.S., Hong Y.J., Ghimire B., Choi J., Mumtaz S., Choi E.H. // Results Phys. 2021. V. 20. № 103693. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103693>
80. Ananin O.B., Bashutin O.A., Bogdanov G.S. et al. // Phys. Procedia. 2015. V. 71. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.335>

81. Янин Д.В., Костров А.В., Смирнов А.И., Стриковский А.В. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 1. С. 133.
82. Karkari S.K., Ellingboe A.R., and Gaman C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. № 071501.
<https://doi.org/10.1063/1.2971236>
83. Galka A.G., Malyshev M.S., Kostrov A.V. // Radiophys. Quantum El. 2023. V. 65. P. 555.
<https://doi.org/10.1007/s11141-023-10236-0>
84. Горелов В.А., Куреев А.Ю. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2014. Т. 15. № 1.
85. Palomares J.M., Hübner S., Carbone E.A.D. et al. // Spectrochim. Acta, Part B. 2012. V. 73. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.005>
86. Zaidi S.H., Tang Z., Yalin A.P., Barker P., Miles R.B. // AIAA J. 2002. V. 40. P. 1087.
<https://doi.org/10.2514/2.1756>
87. Muraoka K., Kono A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 043001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/4/043001>
88. Fronda D.H., Ross J.S., Divol L., Glenzer S.H. // Rev. Sci. Instrum. 2006. V. 77. № 10E522.
<https://doi.org/10.1063/1.2336451>
89. Zhang H., Pilgram J.J., Constantin C.G. et al. // Instruments. 2023. V. 7. № 3. P. 25.
<https://doi.org/10.3390/instruments7030025>
90. Dzierżga K., Mendys A., Pokrzywka B. // Spectrochim. Acta, Part B. 2014. V. 98. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.03.010>
91. Roettgen A.M., Shkurenkov I., Lempert W.R., Adamovich I.V. // AIAA Paper. 2015. № 1829.
<https://doi.org/10.2514/6.2015-1829>

METHODS FOR MEASURING ELECTRON CONCENTRATION IN SHOCK WAVES

G. Ya. Gerasimov¹, V. Yu. Levashov^{1*}, P. V. Kozlov¹, N. G. Bykova¹, I. E. Zabelinsky¹

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

*E-mail: vyl69@mail.ru

The current state of research on measuring the electron concentration in low-temperature plasma in the vicinity of a strong shock wave, which simulates the conditions of the descend spacecraft entry into the Earth's atmosphere is considered. Various physicochemical processes leading to the formation of low-temperature plasma both ahead of the shock wave front and in the shock-heated gas are analyzed. A critical review of various plasma diagnostic methods is made, their advantages and disadvantages are noted. An analysis of numerous experimental data on measuring the electron concentration in various shock-heated gases under various conditions was carried out.

Keywords: shock wave, electron concentration, low-temperature plasma, diagnostic methods, air.

REFERENCES

1. J.S. Shang and S.T. Surzhikov, *Prog. Aerospace Sci.* **53**, 46 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.02.003>
2. S.T. Surzhikov, *Rus. J. Phys. Chem. B* **4**, 613 (2010).
3. N.G. Bykova, K.S. Gochelashvily, D.M. Karfidov et al., *Appl. Optics.* **56**, 2597 (2017).
<https://doi.org/10.1364/AO.56.002597>
4. D. Luís, V. Giangaspero, A. Viladegut, A. Lani, A. Camps, and O. Chazot, *Acta Astronaut.* **112**, 408 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.07.028>
5. O. Uyanna and H. Najafi, *Acta Astronaut.* **176**, 341 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.047>
6. O. Igra and F. Seiler, *Experimental methods of shock wave research* (Springer, New York, 2016).
7. P. Reyner, *Prog. Aerospace Sci.* **85**, 1 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2016.04.002>
8. S. Gu and H. Olivier, *Prog. Aerospace Sci.* **113**, 100607 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2020.100607>
9. G.Ya. Gerasimov, P.V. Kozlov, I.E. Zabelinsky, N.G. Bykova, and V.Yu. Levashov, *Rus. J. Phys. Chem. B* **16**, 642 (2022).
10. A.M. Brandis, C.O. Johnston, B.A. Cruden, D. Prabhu, and D. Bose, *J. Thermophys. Heat Trans.* **29**, 209 (2015).
<https://doi.org/10.2514/1.T4000>
11. M. McGilvray, L.J. Doherty, R.G. Morgan, and D.E. Gildfind, *AIAA Paper No. 2015-3543* (2015). DOI: 10.2514/6.2015-3543
12. H. Wei, R.G. Morgan, and T.J. McIntyre, *AIAA Paper No. 2017-4531* (2017).
<https://doi.org/10.2514/6.2017-4531>
13. L.B. Ibragimova, A.L. Sergievskaya, V.Yu. Levashov, O.P. Shatalov, Yu.V. Tunik, and I.E. Zabelinskii, *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4813070>
14. M.A. Kotov, P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov et al., *Rus. J. Phys. Chem. B* **16**, 655 (2022).
15. A.M. Tereza, P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, V.Yu. Levashov, I.E. Zabelinsky, and N.G. Bykova, *Acta Astronaut.* **204**, 705 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
16. N.G. Bykova, Zabelinsky I.E., P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, and V.Yu. Levashov, *Rus. J. Phys. Chem. B* **17**, 1152 (2023).
17. Y.V. Stupochenko, S.A. Losev, and A.I. Osipov, *Relaxation in Shock Waves* (Springer, New York, 1967).
18. W. Lochte-Holtgreven, *Plasma Diagnostics* (Wiley, New York, 1968).
19. Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, 3rd ed. (Dover Publ., New York, 2002).
20. A. Lemal, S. Nomura, and K. Fujita K., *Hypersonic Meteoroid Entry Physics*. Ed. by G. Colonna, M. Capitelli, and A. Laricchiuta (IOP Publ., Bristol, 2019). P. 9–1.
21. H.D. Weymann, *Phys. Fluids.* **12**, 1193 (1969).
<https://doi.org/10.1063/1.1692651>
22. M. Kim, A. Gülhan, and I.D. Boyd, *J. Thermophys. Heat Transf.* **26**, 244 (2012).
<https://doi.org/10.2514/1.T3716>
23. M.A. Kotov, P.V. Kozlov, K.Yu. Osipenko et al., *Rus. J. Phys. Chem. B* **17**, 1160 (2023).
24. M.B. Zheleznyak, A.Kh. Mnatsakanyan, and S.V. Sizykh, *High Temp.* **20**, 357 (1982).
25. G.W. Penney and G.T. Hummert, *J. Appl. Phys.* **41**, 572 (1970).
<https://doi.org/10.1063/1.1658715>
26. G.V. Naidis, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 253 (2006).
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/2/010>
27. M. Jiang, Y. Li, H. Wang, P. Zhong, and C. Liu, *Phys. Plasmas.* **25**, 012127 (2018).
<https://doi.org/10.1063/1.5019478>
28. V.A. Gorelov, M.K. Gladyshev, A.Y. Kireev, and I.V. Yegorov, *J. Thermophys. Heat Transf.* **12**, 172 (1998).
29. A.S. Dikalyuk and S.T. Surzhikov, *Fluid Dynam.* **48**, 123 (2013).
<https://doi.org/10.2514/2.6342>

30. H. Katsurayama, A. Matsuda, and T. Abe, AIAA Paper № 2007-4552 (2007).
<https://doi.org/10.2514/6.2007-4552>
31. B.E. Cherrington, Plasma Chem. Plasma Process. **2**, 113 (1982).
<https://doi.org/10.1007/BF00633129>
32. B.V. Alekseev and V.A. Kotelnikov, *Probe method for plasma diagnostics* (Energoatomizdat, Moscow, 1988).
33. V.I. Demidov, N.B. Kolokolov N.B., and A.A. Kudryavtsev, *Probe methods for studying low-temperature plasma* (Energoatomizdat, Moscow, 1996).
34. P.M. Bryant, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 014013 (2009).
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/18/1/014013>
35. A.P. Ershov, *Langmuir electrical probe method* (MSU Press, Moscow, 2007).
36. V.I. Demidov, S.V. Ratynskaia, and K. Rypdal, Rev. Sci. Instrum. **73**, 3409 (2002).
<https://doi.org/10.1063/1.1505099>
37. R.L. Merlino, Am. J. Phys. **75**, 1078 (2007).
<https://doi.org/10.1119/1.2772282>
38. S.A. Stanley and L.A. Carlson, J. Spacecr. Rockets **29**, 190 (1992). <https://doi.org/10.2514/3.26334>
39. C.O. Johnson, A. Mazaheri, G. Gnotto et al., AIAA Paper № 2011-3145 (2011).
<https://doi.org/10.2514/6.2011-3145>
40. S. Nomura, T. Kawakami, and K. Fujita, J. Thermophys. Heat Transf. **35**, 518 (2021).
<https://doi.org/10.2514/1.T6057>
41. V.A. Gorelov, L.A. Kildiushova, and V.M. Chernyshov, TsAGI Sci. Notes **8** (6), 49 (1977).
42. K. Fujita, S. Sato, T. Abe, and A. Matsuda, AIAA Paper № 2001-2765 (2001).
<https://doi.org/10.2514/6.2001-2765>
43. V.A. Gorelov, L.A. Kildiushova, and V.M. Chernyshov, High Temp. **21**, 449 (1983).
44. R.H. Kirchhoff, E.W. Peterson, and L. Talbot, AIAA J. **9**, 1686 (1971).
<https://doi.org/10.2514/3.49974>
45. G.N. Zalogin, V.V. Lunev, and Y.A. Plastinin, Fluid Dyn. **15**, 85 (1980).
46. S. Wang, J.P. Cui, B.C. Fan, et al., *Shock waves*. Ed. by Z. Jiang (Springer, Berlin, 2005). P. 269.
47. P.J. Ryan, J.W. Bradley, and M. D. Bowden, Phys. Plasmas. **26**, 040702 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5094602>
48. P.A. Vlasov, D.I. Mikhailov, I.L. Pankrat'eva, and V.A. Polyanskii, Fluid Dyn. **55**, 735 (2020).
49. K.K.N. Anbuselvan, V. Anand, Y. Krishna, and M.G. Rao, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **272**, 107744 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107744>
50. N. Konjević, M. Ivković, and N. Sakan, Spectrochim. Acta Part B. **76**, 16 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.026>
51. K.-B. Chai and D.-H. Kwon, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **227**, 135 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.02.015>
52. P.V. Kozlov, I.E. Zabelinsky, N.G. Bykova, G.Ya. Gerasimov, V.Yu. Levashov, Yu.V. Tunik, Acta Astronaut. **194**, 461 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.10.032>
53. M.A. Gigosos and V. Cardeñoso, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 4795 (1996).
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/20/029>
54. M.A. Gigosos, M.A. Gonzalez, and V. Cardeñoso, Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc. **58**, 1489 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1)
55. K. Fujita, S. Sato, T. Abe, and H. Otsu, J. Thermophys. Heat Transf. **17**, 210 (2003).
<https://doi.org/10.2514/2.6753>
56. G. Yamada, AIAA J. **60**, 5645 (2022).
<https://doi.org/10.2514/1.J061470>
57. B.A. Cruden, J. Thermophys. Heat Transf. **26**, 222 (2012).
<https://doi.org/10.2514/1.T3796>
58. Y. Li, S. Wang, C.L. Strand, and R.K. Hanson, Plasma Sources Sci. Technol. **30**, 025007 (2021).
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/abdd12>
59. H. Griem, *Spectral line broadening by plasmas* (Academic Press: New York, 1974).
60. Y. Li, S. Wang, C.L. Strand, and R.K. Hanson, J. Phys. Chem. A. **124**, 3687 (2020).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c00466>
61. N.Q. Minesi, A.P. Nair, M.O. Richmond, N.M. Kuenning, C.C. Jelloian, and R.M. Spearrin, Appl. Opt. **62**, 782 (2023).
<https://doi.org/10.1364/AO.479155>
62. K.E. Evdokimov, M.E. Konischev, V.F. Pichugin, and Z. Sun, Resource-Efficient Technol. **3**, 187 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.refit.2017.04.002>
63. K. Lin, A. Nezu, and H. Akatsuka, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 116001 (2022).
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac88ac>
64. Y.-F. Wang and X.-M. Zhu, Spectrochim. Acta Part B. **208**, 106777 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106777>
65. M. A. Heald and C. B. Wharton, *Plasma diagnostics with microwaves* (Wiley: New York, 1965).
66. V.E. Golant, *Microwave methods for plasma research* (Nauka: Moscow, 1968).
67. L.A. Dushin, *Microwave interferometers for measuring plasma density in a pulsed gas discharge* (Atomizdat: Moscow, 1973).
68. S.-H. Seo, Fusion Eng. Design. **190**, 113501 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2023.113501>
69. M.A. Cappelli, N. Gascon, and W.A. Hargus, Jr., J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4582 (2006).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/21/013>

70. K. Dittmann, C. Kullig, and J. Meichsner, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 024001 (2012).
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/2/024001>
71. O. Tudisco, A.L. Fabris, C. Falcetta, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 033505 (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4797470>
72. S.-H. Seo, J. Park, H.M. Wi, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 084702 (2013).
<https://doi.org/10.1063/1.4817305>
73. A.V. Sidorov, O.L. Krutkin, A.B. Altukhov, et al., *Tech. Phys.* **65**, 553 (2022).
74. P.A. Vlasov, Yu.K. Karasevich, I.L. Pankrat'eva, and V.A. Polyansky, *Phys.-Chem. Kinet. Gaz. Dynam.* **6** (1), 1 (2008).
75. I.I. Glass and W.S. Liu, *J. Fluid Mech.* **84**, 55 (1978).
<https://doi.org/10.1017/S002211207800004X>
76. M.G. Kapper and J.-L. Cambier, *J. Appl. Phys.* **109**, 113308 (2011).
<https://doi.org/10.1063/1.3585688>
77. G.L. Agafonov, D.I. Mikhailov, V.N. Smirnov, A.M. Tereza, P.A. Vlasov, and I.V. Zhiltsova, *Combust. Sci. Technol.* **188**, 1815 (2016). <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1211861>
78. N. Toujani, A.B.S. Alquaity, and A. Farooq, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 054706 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5086854>
79. J.S. Lim, Y.J. Hong, B. Ghimire, J. Choi, S. Mumtaz, and E.H. Choi, *Results Phys.* **20**, 103693 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103693>
80. O.B. Ananin, O.A. Bashutin, G.S. Bogdanov, et al., *Phys. Procedia.* **71**, 142 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.335>
81. D.V. Yanin, A.V. Kostrov, A.I. Smirnov, A.V. Strikovsky, *Tech. Phys.* **53**, 129 (2008).
82. S.K. Karkari, A.R. Ellingboe, C. Gaman, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 071501 (2008).
<https://doi.org/10.1063/1.2971236>
83. A.G. Galka, M.S. Malyshev, and A.V. Kostrov, *Radiophys. Quantum El.* **65**, 555 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s11141-023-10236-0>
84. V.A. Gorelov and A.Yu. Kireev, *Phys.-Chem. Kinet. Gaz. Dynam.* **15** (1), 1 (2014).
85. J.M. Palomares, S. Hübner, E.A.D. Carbone, et al., *Spectrochim. Acta Part B.* **73**, 39 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.005>
86. S.H. Zaidi, Z. Tang, A.P. Yalin, P. Barker, and R.B. Miles, *AIAA J.* **40**, 1087 (2002).
<https://doi.org/10.2514/2.1756>
87. K. Muraoka and A. Kono, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 043001 (2011).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/4/043001>
88. D.H. Fronda, J.S. Ross, L. Divol, and S.H. Glenzer, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 10E522 (2006).
<https://doi.org/10.1063/1.2336451>
89. H. Zhang, J.J. Pilgram, C.G. Constantin, et al., *Instruments.* **7**(3), 25 (2023).
<https://doi.org/10.3390/instruments7030025>
90. K. Dzierżga, A. Mendys, and B. Pokrzywka, *Spectrochim. Acta Part B.* **98**, 76 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.03.010>
91. A.M. Roettgen, I. Shkurenkov, W.R. Lempert, and I.V. Adamovich, *AIAA Paper № 2015-1829* (2015).
<https://doi.org/10.2514/6.2015-1829>

УДК 533.1:533.92

РАСЧЕТ РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УДАРНО-НАГРЕТОГО ВОЗДУХА МЕТОДОМ ПРЯМОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНТЕ-КАРЛО

© 2024 г. А. Л. Кусов, Н. Г. Быкова, Г. Я. Герасимов,
П. В. Козлов, И. Е. Забелинский, В. Ю. Левашов*

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

**E-mail: vyl69@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.01.2024;
после доработки 16.01.2024;
принята в печать 22.01.2024

Представлены результаты моделирования радиационных характеристик воздуха за фронтом сильной ударной волны, выполненного с помощью метода прямого статистического моделирования Монте-Карло. В используемой модели учитываются различные физико-химические процессы, протекающие в ударно-нагретом воздухе, включая поступательно-вращательный и поступательно-колебательный энергообмен, кинетику химических реакций, возбуждение электронных уровней атомов и молекул, а также процессы излучения и поглощения для дискретного спектра. В результате проведенных расчетов получены интегральные по времени спектрограммы объемной мощности излучения ударно-нагретого воздуха в абсолютных единицах в диапазоне скоростей ударной волны от 7.4 до 10.7 км/с при давлении газа перед фронтом ударной волны 0.25 Торр. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными, полученными в двухдиафрагменной ударной трубе DDST-M Института механики МГУ.

Ключевые слова: ударные волны, излучение, воздух, метод прямого статистического моделирования Монте-Карло, спектральные характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X24070058

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесные процессы, протекающие вблизи спускаемого космического аппарата при его входе в атмосферу Земли со скоростью, близкой к сверхорбитальной, определяют уровень тепловых нагрузок на его поверхность [1]. Правильная оценка этих нагрузок — основной фактор, обеспечивающий безопасность полета. Информация о процессах тепло- и массопереноса в вязком ударном слое перед головной частью спускаемого аппарата в широком диапазоне высот полета и чисел Маха может быть получена при проведении прямых лётных экспериментов [2, 3]. Несмотря на то, что эти эксперименты имеют ряд преимуществ, они являются дорогостоящими и требуют длительного времени на подготовку. Другим, более доступным источником информации по тепловым нагрузкам на поверхность космического аппарата являются результаты обработки экспериментальных данных, полученных в ударных трубах [4, 5].

Тепловые нагрузки на поверхность спускаемого космического аппарата определяются конвективным и радиационным тепловыми потоками. Последний растет с увеличением скорости аппарата и при сверхорбитальных скоростях его входа в земную атмосферу оказывает существенное влияние на газодинамику течения [6]. Поэтому оценка радиационного вклада в общий тепловой поток играет важную роль при разработке новых систем теплозащиты космических аппаратов [7]. К настоящему времени проведено большое количество экспериментов в ударных трубах по измерению радиационных характеристик ударнонагретого воздуха [8–13]. Полученные данные используются как для расчета радиационных тепловых потоков, так и для тестирования различного рода численных моделей, способных предсказать поведение высокотемпературной газовой среды за ударной волной [14].

Численные модели позволяют получить информацию по тем параметрам высокотемператур-

ного газового потока за ударной волной, которые трудно поддаются измерению. Радиационные характеристики ударнонагретого газа обычно вычисляются с использованием различных спектральных [15–18] и столкновительно-радиационных [19–22] моделей. Кинетический подход к моделированию течения разреженных газов реализован в методе прямого статистического моделирования Монте-Карло (Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)), разработанном Бёрдом [23]. В основе метода лежит имитация процесса столкновений частиц газа с химическими реакциями и возбуждением внутренних степеней свободы. В последнее время метод DSMC широко используется для моделирования различных неравновесных процессов в высокотемпературных газовых средах [24–28].

Исследование радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха с помощью метода DSMC проведено в работах [29, 30], где рассчитаны временные спектрограммы излучения молекул NO. В настоящей работе данный метод применен для расчета спектрограмм объемной мощности излучения воздуха за сильной ударной волной в широком диапазоне спектра излучения. Ранее аналогичные результаты получены для высокотемпературного аргона [31] и смеси CO₂/N₂ [32].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Метод DSMC основан на построении вычислительной процедуры, которая имитирует движение реальных частиц газа, участвующих в различных элементарных физико-химических процессах [33]. Столкновения между частицами рассматриваются как мгновенный случайный переход системы из одного состояния в другое. В данном алгоритме расчета ударная волна в исследуемом неподвижном газе генерируется движением твердого поршня. Скорость поршня подбирается таким образом, чтобы скорость образующейся перед ним ударной волны равнялась заданному значению. Кинетические процессы, протекающие за ударной волной, определяют состояние системы сталкивающихся частиц в каждый момент времени. Подробное описание модели приведено в работе [32], где она применена для моделирования радиационных характеристик ударнонагретой смеси CO₂/N₂.

В рассматриваемом вычислительном алгоритме столкновения между частицами газа описываются с помощью простой модели взаимодействия VHS (Variable Hard Spheres), в которой частицы рассматриваются как твердые шарики, диаметр которых зависит от их относительной скорости [23]. Моделирование поступательно-вращательного энергообмена осуществляется с помощью процедуры, в которой вероятность изменения вращательной энергии определяется средним числом столкновений, необходимым для релаксации вращательной температуры к поступательной [33]. Аналогичным образом проводится моделирование поступательно-колебательного обмена энергией. Для описания кинетики химических реакций используется модель полной энергии столкновения TCE (Total Collision Energy) [23], в которой константы скоростей реакций представляется в модифицированной форме Аррениуса. Кинетический механизм химических реакций, использованный в настоящей работе для расчета спектральных характеристик ударно-нагретого воздуха, разработан на основании рекомендаций из работы [34] с дополнениями и уточнениями, предложенными в обзоре [35].

Основная трудность при моделировании излучательных процессов состоит в необходимости рассмотрения столкновений с возбуждением электронных уровней частиц газа. При этом возбуждение атомов и молекул за счет их столкновений с электронами является доминирующим механизмом в значительной части ионизационного процесса. Вероятность изменения электронного состояния при этом можно оценить с помощью сечения перехода $\sigma_{m \rightarrow n}$ частицы газа с уровня m на уровень n в зависимости от кинетической энергии налетающего электрона — E . В приближении Борна аппроксимация сечения $\sigma_{m \rightarrow n}$ имеет вид [36]

$$\sigma_{m \rightarrow n}(E) = \frac{\pi a_0^2}{4} \left(\frac{d}{a_0} \right)^2 f \frac{(E_n - E_m)}{(E + E_m)} \times \ln \left(\frac{E + E_m}{E_n - E_m} \right) \frac{E + E_m - E_n}{E} \frac{g_n}{g_m} \theta(E + E_m - E_n). \quad (1)$$

Здесь d — параметр модели ($d \sim a_0$, где $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ — радиус первой боровской орбиты); $f = \max(f_{mn}, 10^{-4})$ — сила осциллятора возбуждения в переходе $m \rightarrow n$; E_n и E_m — энергии электронных уровней n и m ; θ — функция Хэвисайда; g_n и g_m — кратности вырождения уровней n и m . На рис. 1 в качестве

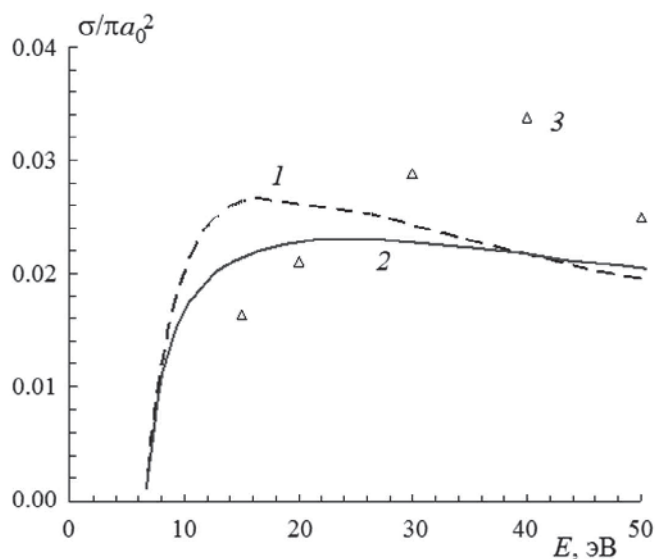


Рис. 1. Сечение возбуждения молекулы NO электронным ударом при переходе $X^2\Pi \rightarrow D^2\Sigma^+$: 1 – расчет по формуле (1); 2 – расчет методом функции подобия [37]; 3 – экспериментальные данные [38].

примера приведено сравнение сечения возбуждения молекулы NO электронным ударом из основного состояния $X^2\Pi$ в электронно-возбужденное состояние $D^2\Sigma^+$, вычисленного по выражению (1), с имеющейся в работе [37] теоретической оценкой и данными измерений из работы [38]. Видно, что приближение Борна вполне адекватно описывает зависимость сечения возбуждения от энергии электрона E .

Моделирование излучения, возникающего за счет дискретного перехода возбужденной частицы с верхнего уровня n на нижний уровень m , про-

водится с использованием вероятностей переходов A_{nm} (коэффициентов Эйнштейна), которые пропорциональны безразмерным величинам – силам осцилляторов f_{nm} . При расчете радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха силы осцилляторов f_{nm} для атомов N и O взяты из базы данных NIST [39]. Силы осцилляторов для двухатомных молекул в предположении независимости электронного, колебательного и вращательного движений молекулы можно представить в следующем виде: $f(n \rightarrow m) = f_0(n \rightarrow m) S_{JnJm}$, где S_{JnJm} – факторы Хёня–Лондона. Силы осцилляторов f_0 для системы полос основных молекулярных компонентов ударнонагретого воздуха взяты из работы [40]. На рис. 2 в качестве примера показаны величины f_0 для ϵ -системы полос молекулы NO (рис. 2а) и первой отрицательной системы полос молекулярного иона N_2^+ (рис. 2б), которые имеют наибольшие значения. Фоновое излучение включает в себя тормозное излучение, которое оценивалось по формуле Крамера [41], и фоторекомбинационное излучение электронов, значения сечений для которого взяты из базы данных TOPbase [42].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных расчетов получены радиационные характеристики ударно-нагретого воздуха в диапазоне скоростей ударной волны $V_{sw} = 7.4\text{--}10.7$ км/с при давлении газа перед фронтом ударной волны $p_0 = 0.25$ Торр. Данные параметры ударного процесса были использованы при проведении экспериментов в двухдиафраг-

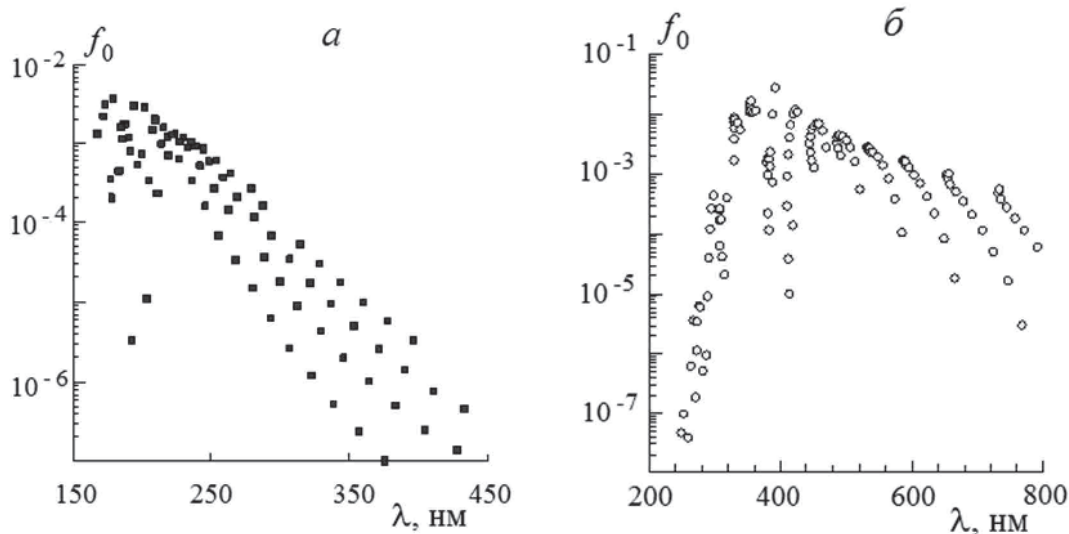


Рис. 2. Силы осцилляторов для систем молекулярных полос: а – NO(ϵ), б – $N_2^+(1-)$.

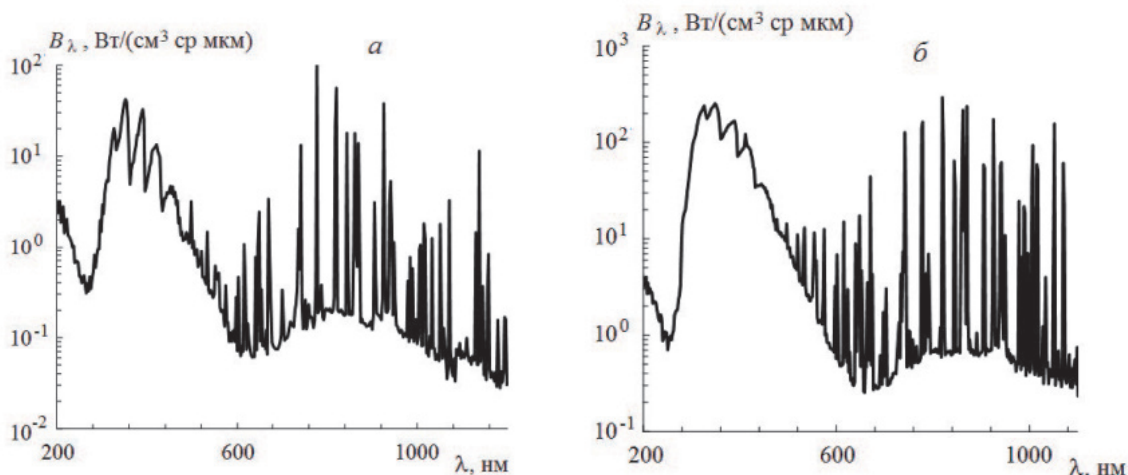


Рис. 3. Рассчитанные интегральные спектрограммы излучения воздуха при начальном давлении $p_0 = 0.25$ Торр и скоростях ударной волны $V_{SW} = 8.9$ (а) и 10.7 км/с (б).

менной ударной трубе DDST-M (Modified Double-Diaphragm Shock Tube) Института механики МГУ, работающей по принципу детонационного горения [43, 44]. Основной объем полученной информации содержится в интегральных по времени развертках излучения (панорамные спектры) в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}1200$ нм, который соответствует ультрафиолетовому (UV), видимому (VIS) и инфракрасному (IR) спектральным диапазонам.

На рис. 3 приведены спектрограммы объемной мощности излучения, B_λ , рассчитанные при различных скоростях ударной волны. Видно, что с ростом скорости ударной волны от $V_{SW} = 8.9$ км/с (см. рис. 3а) до $V_{SW} = 10.7$ км/с (см. рис. 3б) интенсивность излучения в спектральной (UV/VIS) области ($\lambda = 200\text{--}680$ нм), в которой основной вклад в излучение дают молекулярные полосы, возрастает почти на порядок. Это объясняется тем, что с увеличением интенсивности ударной волны за ударным фронтом образуется больше молекулярных ионов N_2^+ , которые, как будет показано ниже, вносят основной вклад в излучение в рассматриваемом спектральном диапазоне. При дальнейшем увеличении V_{SW} рост мощности излучения B_λ замедляется, что связано с диссоциацией молекул и молекулярных ионов. В VIS/IR-области спектра ($\lambda = 600\text{--}1100$ нм), где излучение формируется в основном за счет атомарных линий, также наблюдается значительный рост величины B_λ , причем интенсивность отдельных линий при увеличении скорости ударной волны выравнивается.

На рис. 4 проводится сравнение спектрограмм объемной мощности излучения B_λ , вычи-

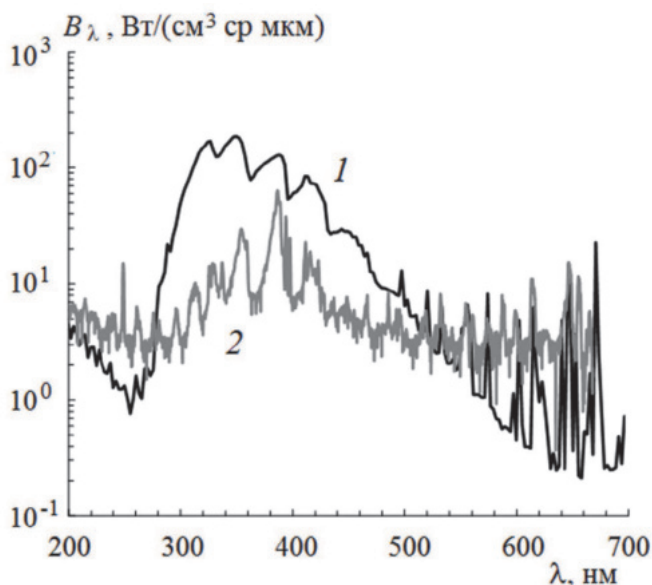


Рис. 4. Сравнение рассчитанных (1) и измеренных (2) в ударной трубе DDST-M [44] спектрограмм излучения воздуха в UV/VIS-области спектра при $p_0 = 0.25$ Торр и $V_{SW} = 0.4$ км/с.

сленной в настоящей работе с помощью метода DSMC, с соответствующей спектрограммой, измеренной в ударной трубе DDST-M [44]. Данные приведены в спектральном интервале $\lambda = 200\text{--}680$ нм (UV/VIS-диапазон), где излучение формируется за счет спектральных полос молекул N_2 , O_2 , NO и N_2^+ . В целом наблюдается достаточно хорошее согласие вычисленных и измеренных значений величины B_λ . В первую очередь это относится к интервалу длин волн $\lambda = 200\text{--}300$ нм, где основной вклад в излучение дают молекулярные полосы NO и O_2 . Тем не менее в интервале длин волн $\lambda = 300\text{--}400$ нм расчетные данные

в несколько раз превышают экспериментальные, что может быть связано с неточностью пересчета измеренной интегральной интенсивности излучения на мощность излучения в данном спектральном интервале [44].

Следует отметить, что на экспериментальной спектрограмме, изображенной на рис. 4, присутствует ряд дополнительных полос и линий, связанных с наличием в исследуемом воздухе различных примесей и, в частности, углекислого газа. В первую очередь это относится к фиолетовой системе полос цианистого радикала CN ($\lambda = 330\text{--}425\text{ нм}$), которая формируется в электронном переходе $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, и ярко выраженной атомарной линии углерода ($\lambda = 248\text{ нм}$). Наблюдаются также линии излучения радикала OH ($\lambda = 307\text{--}317\text{ нм}$) и линии излучения H_β ($\lambda = 486\text{ нм}$) и H_α ($\lambda = 656\text{ нм}$) атома водорода серии Бальмера, которые хорошо контролируют содержание в исследуемом воздухе паров воды.

Парциальный вклад молекулярных полос и атомарных линий в спектрограмму объемной мощности излучения B_λ воздуха, вычисленный в UV/VIS-диапазоне спектра при скорости ударной волны $V_{SW} = 10.4\text{ км/с}$ и давлении перед ударной волной $p_0 = 0.25\text{ Торр}$, показан на рис. 5. Анализ приведенных данных показывает, что в спектральном интервале $\lambda = 200\text{--}300\text{ нм}$ наибольшую интенсивность излучения имеют ϵ - и δ -системы полос молекулы NO, образующиеся в электронных переходах $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ и $C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Pi$ соответственно, а также система полос Шумана–Рунге (электронный переход $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), играющая основную роль в излучении чистого молекулярного кислорода в UV-диапазоне спектра. Заметный вклад в общую интенсивность излучения вносит также вторая положительная система полос молекулы N_2 . При увеличении длины волны излучения на первый план выходит первая отрицательная система полос молекулярного иона N_2^+ (электронный переход $B^2\Sigma_u^- \rightarrow X^2\Sigma_g^+$). При $\lambda > 500\text{ нм}$ значительную роль начинают играть атомарные линии азота и кислорода.

На рис. 6 приведены спектрограмма объемной мощности излучения B_λ , вычисленная в настоящей работе с помощью метода DSMC в VIS/IR-диапазоне спектра при $p_0 = 0.25\text{ Торр}$ и $V_{SW} = 10.4\text{ км/с}$, и ее сравнение с соответствующей спектрограммой, измеренной в ударной трубе DDST-M [44]. В рассматриваемом спектральном

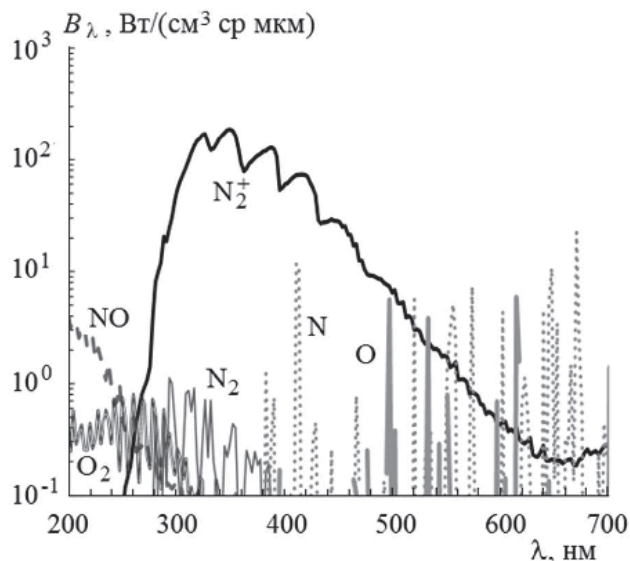


Рис. 5. Парциальный вклад различных компонентов в излучение ударнонагретого воздуха в UV/VIS-области спектра при $p_0 = 0.25\text{ Торр}$ и $V_{SW} = 0.4\text{ км/с}$.

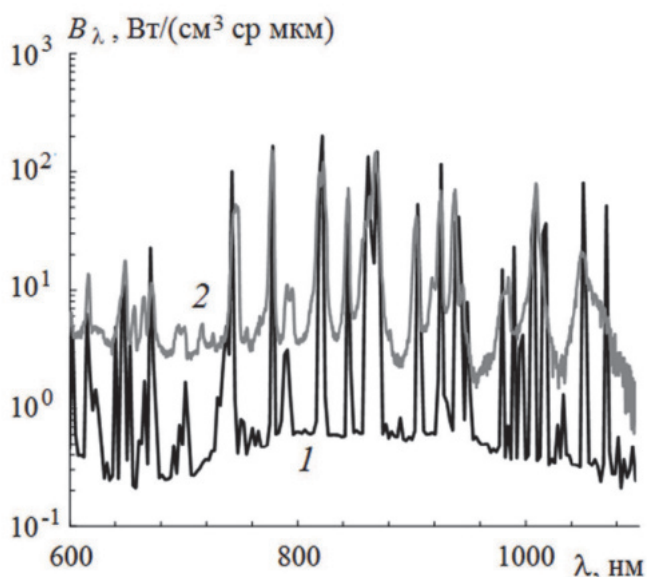


Рис. 6. Сравнение рассчитанных (1) и измеренных (2) в ударной трубе DDST-M [44] спектрограмм излучения воздуха в VIS/IR-области спектра при $p_0 = 0.25\text{ Торр}$ и $V_{SW} = 10.4\text{ км/с}$.

диапазоне основной вклад в излучение дают атомарные линии азота и кислорода, в отличие от соответствующей спектрограммы для UV/VIS-диапазона, приведенной на рис. 4. Анализ спектрограммы позволяет идентифицировать серию мультиплетов атома азота с максимумами интенсивности на длинах волн $\lambda = 648, 665, 747, 822, 868, 939, 986, 1011$ и 1054 нм , а также серию мультиплетов атома кислорода с максимумами интенсивности на длинах волн $\lambda = 616, 646, 700, 725,$

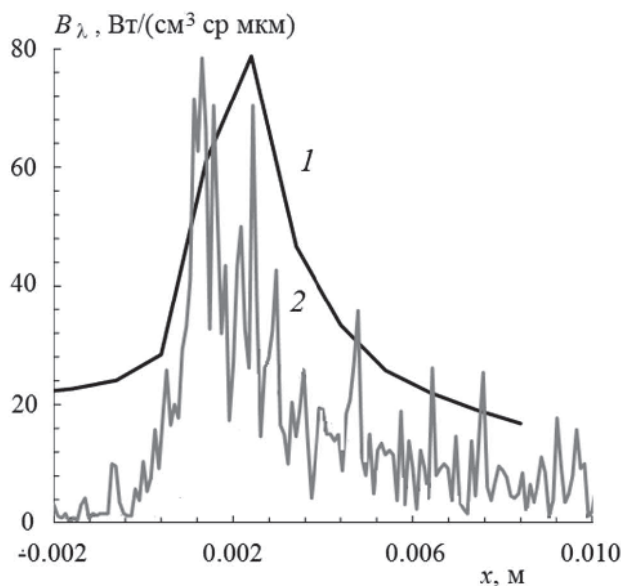


Рис. 7. Рассчитанная (1) и зарегистрированная измерительными каналами НИ (2), НИП (3) [44] эволюция излучения атомов кислорода на длине волны $\lambda = 777$ нм при $p_0 = 0.25$ Торр и $V_{SW} = 8.9$ км/с.

777, 822, 845, 882 и 926 нм [39, 45]. Видно, что расчетные данные хорошо воспроизводят поведение экспериментальной спектрограммы как по абсолютным значениям интенсивности излучения, так и по локализации максимумов интенсивности спектральных линий атомов азота и кислорода. Тем не менее значение фонового излучения, измеренное в данном спектральном диапазоне, лежит выше теоретических оценок, что может быть объяснено не совсем корректным описанием тормозного излучения. Следует отметить, что значение фонового излучения ударно-нагретого воздуха, наблюдаемое в экспериментах в ударной трубе EAST (Electric Arc Shock Tube) исследовательского центра NASA (Ames, USA) [11], также значительно превышает расчетные значения, полученные с помощью компьютерной программы NEQAIR [15].

На рис. 7 показано изменение интенсивности излучения атома кислорода на длине волны $\lambda = 777$ нм при $V_{SW} = 8.9$ км/с в зависимости от расстояния x до ударного фронта. Видно, что рассчитанные значения объемной мощности излучения B_λ достаточно хорошо описывают экспериментальные данные, полученные в ударной трубе DDST-M [44]. Следует отметить, что регистрационная система ударной трубы DDST-M сфокусирована на излучении выделенного объема газа при его движении мимо измерительного сечения

(щели спектрометра) с малым телесным углом. Поэтому регистрация излучения начинается в момент прохождения ударной волны мимо измерительного сечения, что соответствует значению координаты $x = 0$ на экспериментальной спектрограмме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода прямого статистического моделирования Монте-Карло проведено численное исследование радиационных характеристик ударнонагретого воздуха в диапазоне скоростей ударной волны $V_{SW} = 7.4\text{--}10.7$ км/с при давлении газа перед фронтом ударной волны $p_0 = 0.25$ Торр. Основной объем полученной информации содержится в интегральных по времени спектрограммах объемной мощности излучения в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}1200$ нм, который соответствует ультрафиолетовому, видимому и инфракрасному спектральным диапазонам.

Показано, что с ростом скорости ударной волны от 8.9 до 10.7 км/с интенсивность излучения в UV/VIS-области спектра, в которой основной вклад в излучение дают молекулярные полосы, возрастает почти на порядок. В VIS/IR-области спектра, где излучение формируется в основном за счет атомарных линий, также наблюдается значительный рост объемной мощности излучения, причем интенсивность отдельных линий при увеличении скорости ударной волны выравнивается.

Сравнение вычисленных спектрограмм излучения с результатами измерений в ударной трубе DDST-M Института механики МГУ показывает достаточно хорошее согласие расчета и эксперимента как по абсолютным значениям интенсивности излучения, так и по локализации максимумов интенсивности молекулярных полос и спектральных линий атомов. Отмечается, что фоновое излучение лежит выше теоретических оценок. Это может быть объяснено не совсем корректным описанием тормозного излучения.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № ААААА19119012990112-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uyanna O., Najafi H. // Acta Astronaut. 2020. V. 176. P. 341. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.047>

2. Willcockson W.H. // J. Spacecraft Rockets. 1999. V. 36. P. 470.
3. Суржиков С.Т. Компьютерная аэрофизика спускаемых космических аппаратов. Двухмерные модели. М.: Физматлит, 2018.
4. Reyner P. // Prog. Aerospace Sci. 2016. V. 85. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2016.04.002>
5. Gu S., Olivier H. // Prog. Aerospace Sci. 2020. V. 113. № 100607. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2020.100607>
6. Суржиков С.Т. // Изв. РАН. МЖГ. 2018. № 2. С. 149.
7. Leitner J., Hyde T. // Acta Astronaut. 2023. V. 202. P. 333. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.10.043>
8. Sheikh U.A., Morgan R.G., McIntyre T.J. // AIAA J. 2015. V. 53. P. 3589.
9. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D. // J. Thermophys. Heat Transf. 2017. V. 31. P. 178. <https://doi.org/10.2514/1.T4878>
10. Kozlov P.V., Surzhikov S.T. AIAA Paper. 2017. № 0157.
11. Collen P.L., Doherty L.J., McGilvray M. Measurements of radiating hypervelocity air shock layers in the T6 Free-Piston Driven Shock Tube // ESA Conference Bureau, 2019.
12. Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22.
13. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 34.
14. Суржиков С.Т. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 48.
15. Whiting E., Park C., Liu Y., Arnold J., Paterson J. NASA Ref. Publ. 1996. № 1389.
16. Быкова Н.Г., Кузнецова Л.А. // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 5. С. 732.
17. Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K. // J. Spacecraft Rockets. 2008. V. 45. № 5. P. 865. <https://doi.org/10.2514/1.33004>
18. Kumar N., Bansal A. // Acta Astronaut. 2023. V. 205. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.01.031>
19. Lemal A., Jacobs C.M., Perrin M.-Y. et al. // J. Thermophys. Heat Transf. 2016. V. 30. № 1. P. 197. <https://doi.org/10.2514/1.T4550>
20. Karpuzcu I.T., Jouffray M.P., Levin D.A. // J. Thermophys. Heat Transf. 2022. V. 36. № 4. P. 982. <https://doi.org/10.2514/1.T6505>
21. Du Y.W., Sun S.R., Tan M.J. et al. // Acta Astronaut. 2022. V. 193. P. 521. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.01.034>
22. Суржиков С.Т. // Физ.-хим. кинетика в газовой динамике. 2022. Т. 23. № 4. С. 1.
23. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
24. Jiang D., Wang P., Li J., Mao M. // Entropy. 2022. V. 24. № 836. <https://doi.org/10.3390/e24060836>
25. Gosma M., Stephani K.A. AIAA Paper. 2022. № 2356.
26. Chen S., Stemmer C. // J. Spacecraft Rockets. 2022. V. 59. P. 1634. <https://doi.org/10.2514/1.A35359>
27. Li Q., Zeng J., Huang Z., Wu L. // J. Fluid Mech. 2023. V. 965. № A13.
28. Thirani S., Karpuzcu I.T., Levin D.A. AIAA Paper. 2023. № 2089.
29. Zhu T., Li Z., Levin D.A. // J. Thermophys. Heat Transf. 2014. V. 28. № 4. P. 623. <https://doi.org/10.2514/1.T4419>
30. Gimelshein S.F., Wysong I.J. // J. Thermophys. Heat Transf. 2019. V. 33. № 3. P. 606. <https://doi.org/10.2514/1.T5555>
31. Козлов П.В., Кусов А.Л., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 57.
32. Кусов А.Л., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Левашов В.Ю. // Изв. РАН. МЖГ. 2023. № 6. С. 192.
33. Boyd I.D. AIAA Paper 2013. № 2557.
34. Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V. // J. Thermophys. Heat Transfer. 1994. V. 8. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.2514/3.496>
35. Ibragimova L.B., Shatalov O.P. Non-equilibrium Kinetics behind Shock Waves Experimental Aspects // High Temperature Phenomena in Shock Waves / Ed. Brun R. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. P. 99.
36. Park C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics. N.Y.: Wiley, 1990.
37. Adamson S., Astapenko V., Deminskii M. et al. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 436. P. 308. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.057>
38. Brunger M.J., Campbell L., Cartwright D.C. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 809.
39. NIST Atomic Spectra Database. Version 5.9. Gaithersburg: NIST, 2021.
40. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980.
41. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008.
42. Badnell N.R., Bautista M.A., Butler K. et al. // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2005. V. 360. P. 458.
43. Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22.
44. Kozlov P.V., Bykova N.G., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu., Kotov M.A., Zabelinsky I.E. // Acta Astronaut. 2024. V. 214. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.10.033>
45. Kazakov V.V., Kazakov V.G., Kovalev V.S., Meshkov O.I., Yatsenko A.S. // Phys. Scr. 2017. V. 92. № 105002.

CALCULATION OF RADIATION CHARACTERISTICS OF SHOCK HEATED AIR BY DIRECT SIMULATION MONTE CARLO METHOD

A. L. Kusov, N. G. Bykova, G. Ya. Gerasimov, P. V. Kozlov, I. E. Zabelinsky, V. Yu. Levashov*

Institute of Mechanics, Moscow State University, Moscow, Russia

*E-mail: vyl69@mail.ru

The results of modeling the radiation characteristics of air behind the front of a strong shock wave, performed using the Direct Simulation Monte Carlo method, are presented. The model used takes into account various physical and chemical processes occurring in shock-heated air, including translational-rotational and translational-vibrational energy exchange, kinetics of chemical reactions, excitation of electronic levels of atoms and molecules, as well as emission and absorption processes for a discrete spectrum. As a result of the calculations, timeintegrated spectrograms of the volumetric radiation power of shock-heated air were obtained in absolute units in the range of shock wave velocities from 7.4 to 10.7 km/s at a gas pressure in front of the shock wave front of 0.25 Torr. The calculation data are compared with experimental data obtained on the double-diaphragm shock tube DDST-M of the Institute of Mechanics of Moscow State University.

Keywords: shock waves, radiation, air, DSMC method, spectral characteristics.

REFERENCES

- O. Uyanna and H. Najafi, *Acta Astronaut.* **176**, 341 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.047>
- W.H. Willcockson, *J. Spacecraft Rockets.* **36**, 470 (1999).
- S.T. Surzhikov, *Computer aerophysics of descent space vehicles. 2D Models* (Fizmatlit, Moscow, 2018).
- P. Reyner, *Prog. Aerospace Sci.* **85**, 1 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2016.04.002>
- S. Gu and H. Olivier, *Prog. Aerospace Sci.* **113**, 100607 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2020.100607>
- S.T. Surzhikov, *Fluid Dyn.* **53**, 325 (2018).
- J. Leitner and T. Hyde, *Acta Astronaut.* **202**, 333 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.10.043>
- U.A. Sheikh, R.G. Morgan, and T.J. McIntyre, *AIAA J.* **53**, 3589 (2015).
- A.M. Brandis, C.O. Johnston, B.A. Cruden, and D. Prabhu, *J. Thermophys. Heat Transf.* **31**, 178 (2017).
<https://doi.org/10.2514/1.T4878>
- P.V. Kozlov and S.T. Surzhikov, *AIAA Paper No. 2017-0157* (2017).
- P. L. Collen, L. J. Doherty, and M. McGilvray, *Intern. Conf. FAR-2019. № 1053360* (2019).
- I.E. Zabelinskii, P.V. Kozlov, Yu.V. Akimov, N.G. Bykova, G.Ya. Gerasimov, Yu.V. Tunik, and V.Yu. Levashov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 963 (2021).
- N.G. Bykova, I.E. Zabelinskii, P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, and V.Yu. Levashov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1152 (2023).
- S.T. Surzhikov, *Rus. J. Phys. Chem. B* **4**, 613 (2010).
- E. Whiting, C. Park, Y. Liu, J. Arnold, and J. Paterson, *NASA Ref. Publ. No. 1389* (1996).
- N. G. Bykova and L. A. Kuznetsova, *Opt. Spectrosc.* **105**, 668 (2008).
- C.O. Johnston, B.R. Hollis, and K. Sutton, *J. Spacecraft Rockets.* **45**, 865 (2008).
<https://doi.org/10.2514/1.33004>
- N. Kumar and A. Bansal, *Acta Astronaut.* **205**, 172 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.01.031>
- A. Lemal, C.M. Jacobs, M.-Y. Perrin, C.O. Laux, P. Tran, and E. Raynaud, *J. Thermophys. Heat Transf.* **30**, 197 (2016).
<https://doi.org/10.2514/1.T4550>
- I.T. Karpuzcu, M.P. Jouffray, and D.A. Levin, *J. Thermophys. Heat Transf.* **36**, 982 (2022).
<https://doi.org/10.2514/1.T6505>
- Y.W. Du, S.R. Sun, M.J. Tan, Y. Zhou, X. Chen, X. Meng, and H.X. Wang, *Acta Astronaut.* **193**, 521 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.01.034>
- S.T. Surzhikov, *Fiz.-Khim. Kinet. Gaz. Din.* **23** (4), 1 (2022).
- G.A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- D. Jiang, P. Wang, J. Li, and M. Mao, *Entropy.* **24**, 836 (2022). <https://doi.org/10.3390/e24060836>
- M. Gosma and K.A. Stephani, *AIAA Paper No. 2022-2356* (2022).
- S. Chen and C. Stemmer, *J. Spacecraft Rockets.* **59**, 1634 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.A35359>
- Q. Li, J. Zeng, Z. Huang, and L. Wu, *J. Fluid Mech.* **965**, A13 (2023).
- S. Thirani, I.T. Karpuzcu, and D.A. Levin, *AIAA Paper No. 2023-2089* (2023).
- T. Zhu, Z. Li, and D.A. Levin, *J. Thermophys. Heat Transf.* **28**, 623 (2014). <https://doi.org/10.2514/1.T4419>
- S.F. Gimelshein and I.J. Wysong, *J. Thermophys. Heat Transf.* **33**, 606 (2019).
<https://doi.org/10.2514/1.T5555>
- P.V. Kozlov, A.L. Kusov, N.G. Bykova, I.E. Zabelinskii, V.Yu. Levashov, and G.Ya. Gerasimov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 456 (2023).

32. A.L. Kusov, N.G. Bykova, G.Ya. Gerasimov, I.E. Zabelinskii, P.V. Kozlov, V.Yu. Levashov, *Fluid Dyn.* **58**, 1155 (2023).
33. I.D. Boyd, AIAA Paper № 2013-2557 (2013).
34. C. Park, J.T. Howe, R.L. Jaffe, and G.V. Candler, *J. Thermophys. Heat Transfer.* **8**, 9 (1994). <https://doi.org/10.2514/3.496>
35. L.B. Ibragimova and O.P. Shatalov, in *High Temperature Phenomena in Shock Waves* (Springer, Berlin, 2012). p. 99.
36. C. Park, *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics* (Wiley, New York, 1990).
37. S. Adamson, V. Astapenko, M. Deminskii, A. Eletsii, B. Potapkin, L. Sukhanov, and A. Zaitsevskii, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 308 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.01.057>
38. M.J. Brunger, L. Campbell, D.C. Cartwright, A.G. Middleton, B. Mojarrabi, and P.J.O. Teubner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 809 (2000).
39. NIST *Atomic Spectra Database, Version 5.9* (NIST, Gaithersburg, 2021).
40. L.A. Kuznetsova, N.E. Kuzmenko, Yu.Ya. Kuzyakov, and Yu.A. Plastinin, *Probabilities of optical transitions of diatomic molecules* (Nauka, Moscow, 1980).
41. Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, 3rd ed. (Dover Publ., New York, 2002).
42. N.R. Badnell, M.F. Bautista, K. Butler, et al., *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **360**, 458 (2005).
43. I. E. Zabelinskii, P. V. Kozlov, Yu. V. Akimov, N. G. Bykoba, G. Ya. Gerasimov, Yu. V. Tunik, and V. Yu. Levashov, *Rus. J. Phys. Chem. B* **15**, 963 (2021).
44. P.V. Kozlov, N.G. Bykova, G.Ya. Gerasimov, V.Yu. Levashov, M.A. Kotov, and I.E. Zabelinsky, *Acta Astronaut.* **214**, 303 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.10.033>
45. V.V. Kazakov, V.G. Kazakov, V.S. Kovalev, O.I. Meshkov, and A.S. Yatsenko, *Phys. Scr.* **92**, 105002 (2017).

УДК 536.46

КОНДУКТИВНЫЙ И КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti–C–NiCr

© 2024 г. Б. С. Сеплярский^{1*}, Р. А. Кочетков¹, Т. Г. Лисина¹, Н. И. Абзалов¹¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07. 2023;
после доработки 14.09.2023;
принята в печать 20.09.2023

Исследованы режимы горения порошковых и гранулированных смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ ($X = 0 - 30\%$), содержащих порошки титана разной дисперсности с разным количеством примесных газов в них. Экспериментальная установка обеспечивала фильтрацию примесных газов, выделяющихся при горении, в спутном направлении или через боковую поверхность образца. Разница экспериментальных скоростей горения порошковых смесей с титаном разной дисперсности объяснена с использованием конвективно-кондуктивной модели горения. Для гранулированных смесей на основе порошка титана с характерным размером частиц 120 мкм показано, что горение происходит в кондуктивном режиме. Сравнение скоростей горения гранулированных смесей, содержащих порошок титана с частицами характерного размера в 60 мкм, в отсутствие и при наличии фильтрации газа через образец свидетельствуют о переходе горения в конвективный режим. Сформулированы необходимые и достаточные условия перехода от кондуктивного горения к конвективному, что дало возможность определить состав смеси, горение которой происходит в пограничной области. В смесях на основе Ti с размером частиц 60 мкм кондуктивный режим горения наблюдается при горении гранул размером 0.6 мм и смеси с $X = 30\%$ из гранул размером 1.7 мм. Для смесей с $X = 0 - 20\%$ с гранулами размером 1.7 мм, горящих в конвективном режиме, с использованием экспериментальных данных сделана оценка коэффициентов межфазового теплообмена. Их значения больше чем на порядок превышают теоретические. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения показали, что для получения продуктов синтеза без побочных фаз интерметаллидов необходимо использовать мелкодисперсный порошок титана.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, металлокерамика, порошковые смеси, гранулы, размер частиц титана, примесное газовыделение, коэффициент теплообмена.

DOI: 10.31857/S0207401X24070068

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе карбида титана с металлическими связующими все шире используются в качестве замены твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и хрома [1–4]. Перспективной областью применения композитных порошков TiC–NiCr является нанесение защитных покрытий на детали промышленного оборудования и машин для защиты их от износа и коррозии [5]. Одним из методов получения таких порошков является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6]. В процессе синтеза происходит плавление наиболее легкоплавких компонентов, что обеспечивает растекание расплава и диспергирование исходных реа-

гентов в продуктах. Микроструктура покрытий, полученных напылением синтезированных порошков, характеризуется сферической формой карбидных зерен и их однородным распределением по объему металлической матрицы, что уменьшает выкрашивание карбидных включений [7, 8]. Однако тугоплавкие и прочные спеки, получаемые методом СВС из порошковых компонентов, для использования при напылении необходимо дробить до микронных размеров [7], что требует значительных энергозатрат и дополнительных операций по их очистке от вещества мелющих тел.

Масштабирование процесса получения композиционных материалов из смеси порошков

металлов и неметаллов методом СВС требует воспроизводимости параметров горения, предсказуемости свойств получаемых продуктов, уменьшения стоимости размола продуктов синтеза. При синтезе карбида титана с никелевой связкой [9–11] этих целей удалось добиться путем использования смеси, гранулированной спиртовым раствором поливинилбутирала (ПВБ). Фазовый состав продуктов синтеза не зависел от структуры смеси (порошковая или гранулированная), но зависел от дисперсности и морфологии частиц титана. Однако при исследовании горения гранулированных смесей $(1-x)(\text{Ti} + \text{C}) + x\text{Ni}$ ($x \leq 0.2$) в зависимости от содержания Ni и ПВБ [11] в отсутствие внешнего потока газа обнаружен конвективный режим горения [12], который может привести к нестабильности горения в увеличенных реакторах.

Новые экспериментальные данные по СВС гетерогенных систем стимулируют развитие теоретических представлений о режимах горения, в том числе в присутствии фильтрующегося газа [13–15]. Исследования для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ в научной литературе отсутствуют.

Цели настоящей работы:

- изучить влияние дисперсности порошка титана на закономерности горения и фазовый состав порошковых и гранулированных смесей $(1-X) \cdot (\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $X = 0\text{--}30\%$;

- сформулировать и экспериментально проверить необходимые и достаточные условия перехода из кондуктивного в конвективный режим горения при варьировании содержания нихрома в смеси;
- на основе экспериментальных данных для гранулированных смесей оценить коэффициент межфазового обмена и сравнить его с теоретическими расчетами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение закономерностей горения осуществляли на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1).

Эксперименты проводили по следующей схеме: исследуемая смесь 6 засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр – 19 мм, высота – 90 мм, толщина стенок – 2 мм) на подложку 7 из минеральной ваты (основа – Al_2O_3). Сигналы от датчиков 2, 3 и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа 4, через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер 9. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали 5 запускал процесс горения с верхнего торца образца. В отдельных экспериментах, для исключения влияния конвективного теплопереноса примесями газами и продуктами разложения ПВБ на скорость горения, гранулированную шихту помещали внутрь цилиндра из металлической сетки, обеспечивающего зазор ~ 1.5 мм между стенками

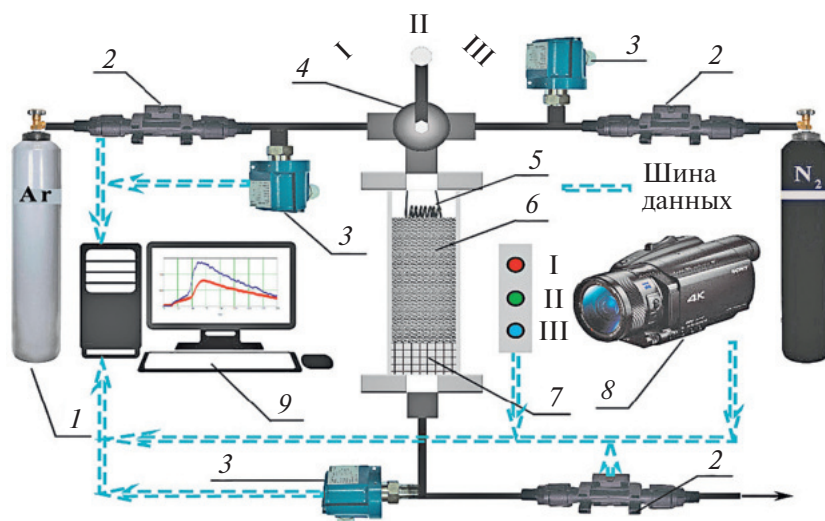


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа, 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

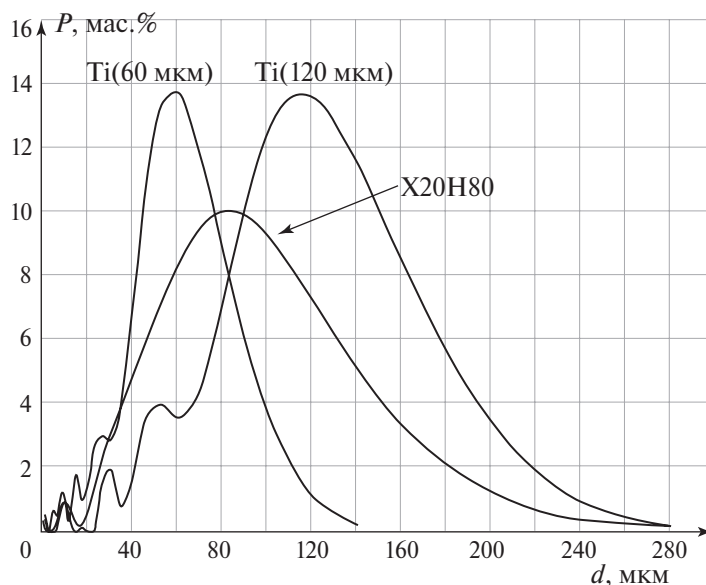


Рис. 2. Распределение частиц порошков исходных металлических компонентов по размерам.

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты

Компоненты	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 мас. %	до 90 мас. %
Титан ($d = 60$ мкм)	ПТМ	<54	<86
Титан ($d = 120$ мкм)	ПТМ	<105	<169
Сажа	П-803	<2.5	<4
Нихром ($d = 90$ мкм)	X20H80	<75.1	<142
Поливинилбутираль	—	—	—
Спирт этиловый технический 95%-ный	—	—	—

кварцевой трубки и шихтой для отвода примесных газов в зазор. Перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов. Высота засыпки исходной смеси (как порошковой, так и гранулированной) после продува была равна (40 ± 5) мм. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры 8 FDR AX700 производства компании Sony (Japan) (скорость съемки 100–250 кадров/с). На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201C производства ООО «ВА Инсалт» (Россия). Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Москва) с использованием монохроматического $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактог-

рамм проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.02° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктуру порошков титана исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus компании Carl Zeiss (Germany). Используемые в данной работе российские порошки промышленного производства и их краткие характеристики приведены в табл. 1.

На рис. 2 показано распределение частиц исходных металлических компонентов по размерам в процентах к общей массе исследуемого порошка. При расчетах необходимых и достаточных условий прогрева частиц компонентов порошковых смесей в качестве характерных размеров использованы их значения в точке максимума функции распределения: $d(\text{Ti}) = 60$ и 120 мкм, $d(\text{NiCr}) = 90$ мкм. Внешний вид частиц титана с $d(\text{Ti}) = 60$ и 120 мкм, полученный с использованием СЭМ, приведен на рис. 3.

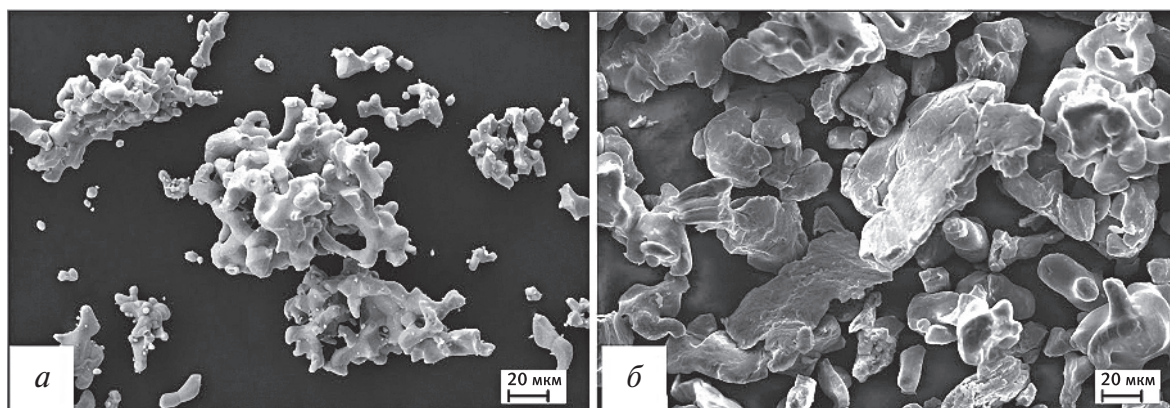


Рис. 3. Внешний вид частиц титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм (а) и $d(\text{Ti}) = 120$ мкм (б).

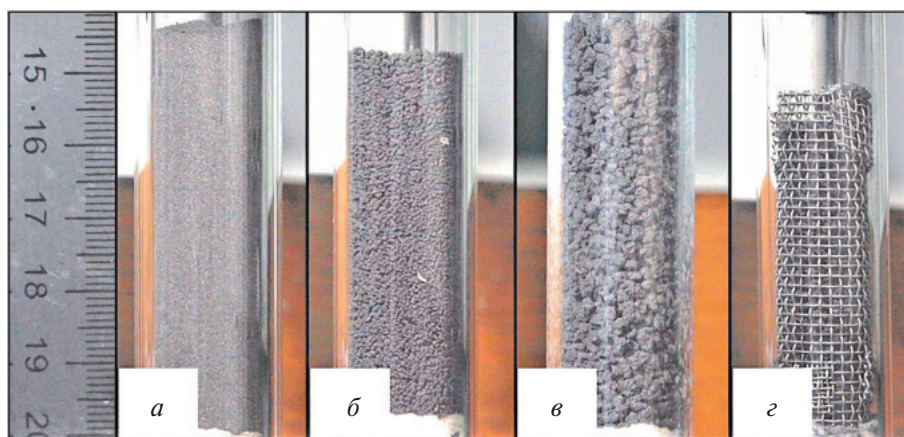


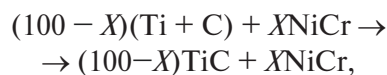
Рис. 4. Фотографии порошковой (а) и гранулированной шихты с гранулами размера $D = 0.6$ мм (б) и $D = 1.7$ мм (в) в кварцевом реакторе и цилиндра (г) из металлической сетки с гранулированной шихтой.

Как видно из фотографий, частицы титана с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм имеют более гладкую чечевицеобразную форму, чем дендритные частицы с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм. Для определения количества примесных газов в порошках титана разной дисперсности образец массой (100 ± 0.01) г помещали в вакуумную камеру при нормальных условиях (н. у.) и понижали давление до 2.6 Па. При температуре 300 °С образец выдерживали в вакууме в течение 40 мин. Затем образец нагревали до 850 °С и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. После охлаждения камеры до комнатной температуры образец извлекали и повторно взвешивали. Потеря массы в результате термовакуумной обработки порошка титана составляла 0.7% для $d(\text{Ti}) = 60$ мкм и 0.2% для $d(\text{Ti}) = 120$ мкм.

Для гранулирования смесей использовали раствор поливинилбутирала в этиловом спирте; содержание ПВБ в сухой смеси составляло около 1%. Для экспериментов использовались гранулы с размерами 0.4–0.8 и 1.4–2 мм. В качестве характерного размера гранул фракции принималась полусумма

верхней и нижней границ размеров, т. е. 0.6 и 1.7 мм соответственно. На рис. 4 приведен внешний вид порошковой и гранулированной шихты, а также гранулированной шихты в цилиндре из металлической сетки, помещенном внутрь реактора.

Стехиометрия исходных смесей была рассчитана для следующей реакции:



где X — массовая доля (%) нихрома в смеси.

Термодинамические расчеты выполнялись с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>). Рассчитанные максимальные температуры горения $T_{ad} = 3290, 3000, 2890$ и 2760 К для $X = 0, 10, 20$ и 30% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горение всех исследованных смесей $(100 - X) \times (\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $X = 0\text{--}30\%$, как порошковых,

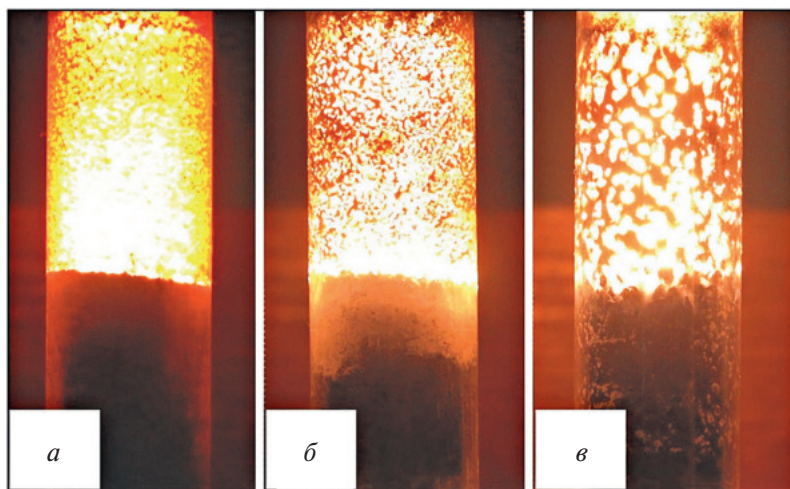


Рис. 5. Кадры горения смеси с $X = 20\%$ при $d(\text{Ti}) = 60$ мкм: а – порошковая смесь, б – гранулы с $D = 0.6$ мм, в – гранулы с $D = 1.7$ мм.

так и гранулированных, происходило в стационарном режиме. Форма фронта горения плоская, что позволяло проводить надежное измерение положения фронта горения в разные моменты времени и определять скорость его распространения. На рис. 5 приведены кадры горения. Используемые в расчетах значения скоростей горения являются средними по 3–4 экспериментам, разброс значений составляет не более 10%.

Порошковые смеси

На рис. 6 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $X = 0, 10, 20\%$, с частицами титана размером 60 и 120 мкм. Из этого рисунка видно, что скорости горения смесей с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм уменьшаются при увеличении содержания хрома. При одинаковом содержании хрома скорости горения порошковых смесей на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм выше, чем с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм, причем скорость горения последних изменяется незначительно (в пределах ошибки эксперимента). Разница в скоростях горения смесей одинакового состава связана, очевидно, с размерами и формой частиц титана и влиянием содержания примесных газов.

Для объяснения разницы в скоростях горения порошковых смесей с частицами титана разных размеров используем конвективно-кондуктивную модель горения [16]. В соответствии с этой моделью распространение фронта волны горения в порошковой смеси представляет собой движение расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления

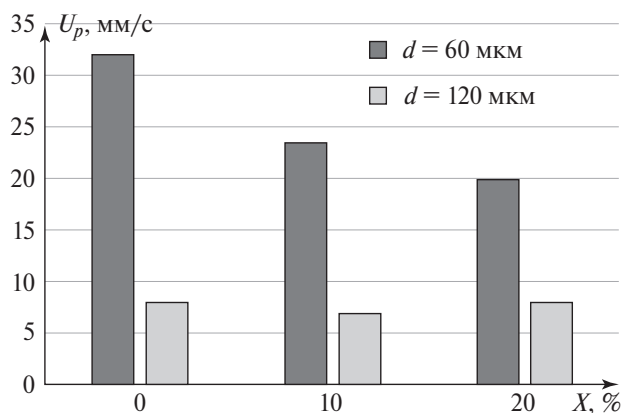


Рис. 6. Скорости горения порошковой смеси $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ с титаном при $d(\text{Ti}) = 60$ (1) и 120 мкм (2) при варьировании содержания хрома X .

примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а уменьшение давления – к увеличению скорости горения. Обычно влиянием примесного газа, выделяющегося за слоем расплава (фронтом горения), можно пренебречь, так как он не создает повышенного давления вследствие высокой газопроницаемости продуктов горения [17].

Следуя изложенному в работе [18], считаем, что в порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться и выделить примесный газ перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий:

$$d < L, \quad (1)$$

$$t_h < t. \quad (2)$$

Здесь d – характерный размер частиц порошковой смеси, $L = a_c/U_p$ – ширина зоны прогрева, U_p –

Таблица 2. Выполнение условий прогрева для частиц Ti разной дисперсности

X, %	T_{ad} , К	$d(\text{Ti})$, мкм	U_p , мм/с	L , мкм	$t_h(d)$, мс	$t(\text{Ti})$, мс	+/–
0	3290	60	32	31	0.1	1.0	–
10	3000		23.5	43		1.8	–
20	2890		20	50		2.5	–
30	2760		17	59		3.5	–
0	3290	120	8	125	0.5	15.6	+
10	3000		7	143		20.4	+
20	2890		8	125		15.6	+

экспериментальная скорость горения, a_c – коэффициент температуропроводности гетерогенной порошковой смеси, $t_h(d) = d^2/4a$ – время тепловой релаксации частицы, a – коэффициент температуропроводности вещества частицы и $t = L/U_p = a_c/U_p^2$ – характерное время нахождения частицы в зоне прогрева [18].

Температуропроводность в зоне прогрева волны горения порошковых смесей изменяется незначительно [19], поэтому при расчетах значение a_c принималось одинаковым и равным $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. В порошковых смесях, скорости горения которых (U_p) приведены на рис. 6, расчет условий прогрева (1), (2) показывает, что частицы сажи ($d(\text{C}) = 3\text{--}4 \text{ мкм}$, $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [20]) прогреваются и выделяют примесный газ перед фронтом горения. Поскольку нихром содержит 80% Ni, а частицы Ni выделяют незначительное количество примесных газов по сравнению с титаном и сажой [21], то влиянием газовой выделения из нихрома можно пренебречь.

Результаты проверки условий прогрева (1), (2) для частиц Ti в исследуемых смесях приведены в табл. 2 ($a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [22]). В последнем столбце этой таблицы знак “+” означает выполнение обоих неравенств (1) и (2), знак “–” показывает, что хотя бы одно условие прогрева для частиц Ti не выполняется. Видно, что условие прогрева перед фронтом горения, т. е. условие (1), не выполняется для смесей с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$. Наблюдаемое уменьшение скорости горения при разбавлении связано с понижением адиабатической температуры горения, поскольку для этих смесей примесный газ, выделяющийся из титана, не оказывает тормозящего влияния на скорость горения U_p . При горении смесей с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ условия прогрева (1) и (2) выполняются, примесный газ из титана выделяется перед слоем расплава и тормозит распространение фронта горения. При разбавлении смеси Ti + C с $d(\text{Ti}) =$

$= 120 \text{ мкм}$ нихромом масса Ti и C в единице объема, определяющая количество примесного газа, выделяющегося перед фронтом горения, уменьшается. Соответственно, уменьшается давление примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, увеличивая U_p . Понижение температуры горения уменьшает U_p разбавленных смесей. В результате совместного действия этих двух разнонаправленных факторов скорость горения при разбавлении смесей с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ практически не изменяется (рис. 6). Этим подтверждается предположение об отсутствии выделения примесного газовой выделения из нихрома, поскольку его частицы характерного размера в 90 мкм (рис. 2) в этих смесях успевают прогреться в зоне прогрева волны горения шириной $L = 125$ и 143 мкм (табл. 2).

Таким образом, торможение фронта горения примесными газами из титана для смесей с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ и его отсутствие для смесей с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$ объясняет разницу в характере зависимостей от X скорости горения порошковых смесей при разбавлении нихромом.

Гранулированные смеси

В работах [9–11] показано, что гранулирование нивелирует влияние примесных газов на скорость горения исследованных смесей. На рис. 7 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых (U_p) и гранулированных (U_{gr}) смесей с размерами гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм при разбавлении эквимольной смеси Ti + C нихромом. В ходе обработки полученных данных выяснилось, что необходимо расширить рамки эксперимента для гранулированных шихт на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$, поэтому для них были выполнены эксперименты с $X = 30\%$.

Из сравнения рис. 7а и б видно, что U_{gr} при $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$ в несколько раз выше, чем при $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ для смесей одинакового состава.

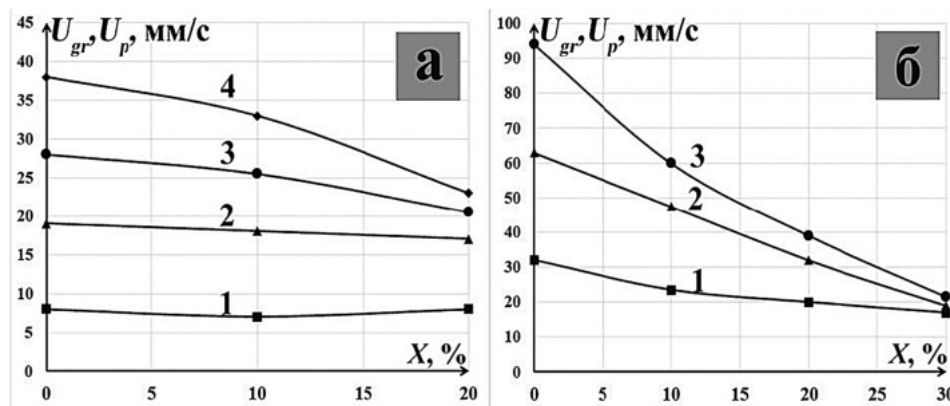


Рис. 7. Зависимости скорости горения смесей Ti + C с $d(\text{Ti}) = 120$ (а) и 60 мкм (б) от содержания ниобия X : 1 – порошковая смесь, 2 – гранулированная смесь с $D = 0.6$ мм, 3 – гранулированная смесь с $D = 1.7$ мм, 4 – скорость горения вещества гранул.

Скорости горения всех гранулированных смесей уменьшаются при увеличении содержания ниобия, что соответствует понижению адиабатической температуры горения и отсутствию тормозящего влияния примесного газа.

Скорости горения гранулированных смесей оказались выше, чем порошковых того же состава. Это связано с другим механизмом распространения фронта горения в гранулированных смесях, в которых скорость горения определяется как скоростью сгорания отдельных гранул, так и скоростью передачи тепла от гранулы к грануле. Гранулированная смесь состоит из отдельных ячеек (гранул), содержащих перемешанные реагенты и способных к самостоятельному горению, а также порового пространства между ними, занятого газом. Именно из-за дискретности гранулированных смесей и разности размеров гранул и зерен образующегося продукта силы поверхностного натяжения препятствуют вытеканию расплава за пределы отдельных гранул. Поэтому высокая газопроницаемость такой шихты практически не изменяется в процессе горения. Поскольку размер гранул намного больше размеров применяемых в эксперименте исходных компонентов, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси [10]. Однако в грануле созданы лучшие условия для отвода примесных газов из зоны горения по сравнению с порошковой засыпкой, так как длина зоны фильтрации не превышает половину диаметра гранулы D . В сочетании с высокой газопроницаемостью всей засыпки это приводит к незначительному влиянию примесного газовой-

деления на процесс горения как самих гранул, так и всего образца [23].

Если в порошковой смеси выделение газов в зоне прогрева отсутствует, то гранулирование приведет к снижению скорости горения образца. Это связано с наличием стадии передачи горения от гранулы к грануле. Для состава, где примесные газы выделяются в зоне прогрева и оказывают тормозящее влияние, гранулирование, напротив, приводит к увеличению скорости горения. Следовательно, увеличение скорости горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми связано с нивелированием влияния примесного газа, который выделяется перед слоем расплава из частиц сажи во всех исследуемых порошковых смесях, а также из частиц титана в смесях с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм.

Режим горения гранулированных смесей с титаном характерного размера в 120 мкм

Для гранулированных смесей Ti + C на основе титана с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм примесное газовыделение из титана и сажи и газообразные продукты разложения ПВБ практически не влияют на процесс распространения фронта горения [24]. В соответствии с конвективно-кондуктивной моделью на “масштабе” гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовойделения. На “масштабе” образца гранулы являются физически выделенными реакционными ячейками. Поскольку расплав не вытекает за пределы гранул, воспламенение следующей гранулы является следствием кондуктивной теплопередачи между гранулами. Такой режим горения гранули-

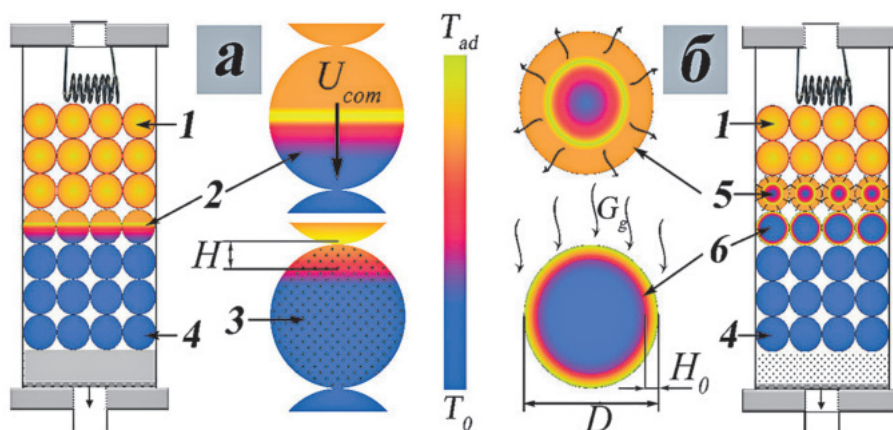


Рис. 8. Схема горения гранулированных смесей; а — кондуктивный режим: 1 — сгоревшие гранулы, 2 — горение гранулы в кондуктивном режиме, 3 — начало прогрева следующей гранулы, 4 — исходные гранулы, H — глубина кондуктивного прогрева к моменту воспламенения, U_{com} — скорость горения вещества гранулы; б — конвективный режим: 1 — сгоревшие гранулы, 5 — горение гранулы, 6 — начало горения следующего слоя, 4 — исходные гранулы, D — размер гранулы, H_0 — глубина конвективного прогрева гранулы к моменту воспламенения потоком газа G_g .

рованных сред получил название кондуктивного [11]. На рис. 8а схематически изображена модель горения в кондуктивном режиме.

В процессе горения гранулы исследованных смесей сохраняли свои размеры и слабо спекались друг с другом. Поэтому предполагается, что передача тепла между ними происходит в основном в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом. Оценка сверху глубины прогрева гранулы $H = (a_c D / U_{gr})^{1/2}$ к моменту воспламенения [25] дает $0.18 \leq H \leq 0.19$ мм для гранул размером $D = 0.6$ мм и $0.15 \leq H \leq 0.17$ мм для $D = 1.7$ мм, т. е. $H < D$. Поэтому прогрев гранулы до момента воспламенения описывается моделью полубесконечного тела. Тогда скорость горения вещества гранулы, U_{com} , и время передачи горения между гранулами, t_{ig} , можно считать одинаковыми для гранул разных размеров. Считая, что полное время сгорания гранулы, $t_b = D / U_{gr}$, складывается из времени сгорания вещества гранулы, D / U_{com} , и времени передачи горения от гранулы к грануле, t_{ig} , т. е.

$$t_b = D / U_{com} + t_{ig}, \quad (3)$$

получаем выражение, связывающее U_{com} и t_{ig} со скоростью горения гранулированной смеси, U_{gr} [10]:

$$U_{gr} = U_{com} / (1 + U_{com} t_{ig} / D). \quad (4)$$

Решение системы двух уравнений с двумя неизвестными, полученной при последовательной подстановке в (4) значений D и U_{gr} для двух фракций гранул одинакового состава, дает значения

U_{com} и t_{ig} . Для $X = 0, 10, 20\%$, $U_{com} = 38, 33, 23$ мм/с и $t_{ig} = 16, 15$ и 9 мс соответственно. Рассчитанные значения скорости горения вещества внутри гранул, U_{com} , для смесей с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм показана на рис. 7а. Они выше значений скорости горения гранулированных смесей и уменьшаются по мере увеличения содержания никрома. Отношение скоростей горения вещества гранул и порошковой смеси дает количественную оценку тормозящего влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковой смеси: $U_{com} / U_p = 4.8, 4.7$ и 2.9 для смесей с $X = 0, 10$ и 20% соответственно. Следовательно, добавка никрома уменьшает тормозящее влияние примесного газовыделения, что подтверждает наше предположение об отсутствии заметного выделения примесных газов из никрома.

Режим горения гранулированных смесей с титаном характерного размера в 60 мкм

Поскольку скорости горения гранулированных смесей на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм были в несколько раз выше, чем с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм (рис. 7) для смесей одинакового состава, то возник вопрос о режиме горения этих смесей. Для определения режима горения необходимо сравнить скорости горения гранулированных смесей в кварцевом реакторе, U_{gr} , и в цилиндре из металлической сетки $U_{gr,0}$ (кондуктивный режим горения). Результаты измерения $U_{gr,0}$ для смесей $(100 - X) \times (\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ с гранулами разного размера на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм приведены в табл. 3, там же для сравнения даны значения U_{gr}

Таблица 3. Скорости горения гранулированных смесей в реакторе (U_{gr}) и в сетчатом цилиндре ($U_{gr,0}$); скорость горения вещества гранул ($U_{com,0}$) и время перехода горения от гранулы к грануле ($t_{ig,0}$); $d(\text{Ti}) = 60$ мкм

$X, \%$	$U_{gr}, \text{ мм/с}$		$U_{gr,0}, \text{ мм/с}$		$U_{com,0}, \text{ мм/с}$	$t_{ig,0}, \text{ с}$
	$D = 0.6 \text{ мм}$	$D = 1.7 \text{ мм}$	$D = 0.6 \text{ мм}$	$D = 1.7 \text{ мм}$		
0	63	94	50	60	70	0.003
10	47.5	60	33	37	40	0.008
20	32	39	24	27	29	0.004
30	19	21.5	15	17.5	19.3	0.009

Из табл. 3 видно, что значения U_{gr} , $U_{gr,0}$ значительно различаются (кроме смесей с $X = 30\%$), особенно для крупных гранул. Это свидетельство сильного влияния конвективного теплопереноса примесным газом на скорость горения. Для условий эксперимента, исключающих спутный поток примесного газа, можно по экспериментальным скоростям горения гранулированных смесей одинакового состава из гранул двух различных фракций рассчитать скорость горения вещества гранулы — $U_{com,0}$ [24], как описано выше для гранулированных смесей с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм. Результаты вычислений $U_{com,0}$ и $t_{ig,0}$ по формуле (4) с использованием скоростей горения $U_{gr,0}$ для $D = 0.6$ и 1.7 мм также приведены в табл. 3.

В работах [11, 24], в которых для гранулированных смесей $(100-X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{Ni}$, $X = 0-20\%$, наблюдалось сильное влияние конвективного теплопереноса на скорость горения, экспериментальные результаты были объяснены в предположении, что видимый фронт горения представляет собой волну воспламенения поверхности гранул потоком горячего фильтрующегося газа (рис. 7б). При сгорании гранул уже за фронтом воспламенения выделялась основная часть продуктов разложения ПВБ, использованного при гранулировании. Они нагревались, проходя сквозь горячие продукты синтеза, и воспламеняли следующий слой гранул. Такой режим горения мы назвали конвективным.

Примесный газ, выделяющийся при горении $\text{Ti} + \text{C}$, содержит главным образом водород [26, 27]. Как показано выше, содержание водорода в титане с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм оказалось значительным и было в 3.5 раза выше, чем для $d(\text{Ti}) = 120$ мкм. Продукты разложения ПВБ, использованного при гранулировании, предположительно представляют собой смесь углеводородов с небольшим количеством водяного пара с теплоемкостью около $3000 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$, что в 5 раз ниже теплоемкости

водорода [24]. Поэтому в дальнейших расчетах оценка влияния примесных газов на скорость горения будет сделана для водорода.

Выясним, может ли конвективный режим горения объяснить наблюдаемые значения скорости горения в гранулированных смесях с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм. Необходимым условием реализации конвективного режима горения [11, 24] является условие $t_b(D) \ll t_h(D)$, где $t_b = D/U_{gr}$ — время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы размером D , а $t_h(D)$ — время тепловой релаксации гранулы:

$$t_h(D) = D^2/4a_c. \quad (5)$$

Расчет дает следующие значения времени тепловой релаксации гранул: $t_h(0.6 \text{ мм}) = 0.09$ и $t_h(1.7 \text{ мм}) = 0.72$ с; время сгорания гранул для $0 \leq X \leq 30\%$: $0.01 < t_b(0.6 \text{ мм}) < 0.03$ с, $0.02 < t_b(1.7 \text{ мм}) < 0.08$ с. Значит, и для мелких, и для крупных гранул выполняется условие $t_b(D) \ll t_h(D)$.

В конвективном режиме горения нагрев гранулы горячим потоком водорода, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после прогрева слоя толщиной порядка $H_0 = a_c/U_{com,0}$ [24]. Здесь $U_{com,0}$ — это скорость горения вещества гранулы в условиях, исключающих спутный поток примесного газа (табл. 3). В соответствии с изложенным в работе [24], в стационарной волне конвективного горения воспламенение слоя толщиной H_0 потоком горячего газа возможно при выполнении неравенства

$$(T_g - T_{ig})U_{gr}P_g\rho_s(X)c_g \geq (T_{ig} - T_0)U_{gr}\rho_s c_s 6H_0/D, \quad (6)$$

где T_g — температура горячего газа, равная температуре горения смеси; $T_0 = 300 \text{ К}$ — начальная температура смеси; T_{ig} — температура поверхности гранулы в момент воспламенения; P_g — массовая доля растворенного водорода в смеси, необходимая для воспламенения гранулы; c_g — теплоем-

Таблица 4. Массовый состав, расчетные теплоемкости c_s [Дж/(кг·К)] и насыпные плотности ρ_s [г/см³] для гранул разных размеров; $d(\text{Ti}) = 60$ мкм

NiCr, %	Ti, %	C, %	c_s	ρ_s	
				$D = 0.6$ мм	$D = 1.7$ мм
0	80	20	568	0.65	0.55
10	72	18	555	0.71	0.65
20	64	16	542	0.75	0.85
30	56	14	530	0.95	0.95

кость водорода; ρ_s и c_s — насыпная плотность и теплоемкость смеси; $6H_0/D$ — доля объема прогретого слоя в линейном приближении для сферических гранул. Используя выражение (6) и зная значения входящих в него величин, можно рассчитать значение P_g^{cr} в критических условиях перехода от кондуктивного к конвективному режиму:

$$P_g^{cr} = [(T_{ig} - T_0)/(T_g - T_{ig})](c_s/c_g)(6H_0/D). \quad (7)$$

Как видно из формулы (7), для смесей одинакового состава количество газа, необходимое для воспламенения слоя толщиной H_0 , различается для гранул размером 1.7 и 0.6 мм почти в 3 раза. Поэтому для определения критического количества примесного газа для перехода в конвективный режим необходимо найти долю газа в смеси из гранул с $D = 1.7$ мм, объясняющую экспериментальные результаты при всех X .

Необходимым условием перехода горения смеси в конвективный режим является близость (в идеальном случае — равенство) экспериментальных значений скорости горения U_{gr} и значений скорости горения U_f , рассчитанных по теории фильтрационного горения (ТФГ) [23] для потока водорода с P_g^{cr} из выражения (7), что дает возможность однозначно определить количество примесного газа в смеси. Максимальная скорость горения U_f при спутном потоке газообразных продуктов достигается, если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции. В этом случае U_f выражается формулой [23]

$$U_f = U_{gr,0} + G_g c_g / (c_s \rho_s), \quad (8)$$

где $U_{gr,0}$ — скорость фронта горения в отсутствие конвективного теплопереноса (табл. 3), G_g — массовый поток газа, остальные обозначения те же, что и в выражении (6). Если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции, то массовый поток газа можно выразить формулой $G_g = U_f P_g \rho_s$.

Подставив выражение для G_g в формулу (8), получим:

$$U_f = U_{gr,0} / (1 - P_g c_g / c_s). \quad (9)$$

Рассчитаем по выражению (7) для каждой исследованной смеси содержание водорода P_g^{cr} , при котором выполняются необходимые условия для перехода в конвективный режим горения ($D = 1.7$ мм). Затем проверим, для какой смеси скорости горения U_f , соответствующие рассчитанному P_g^{cr} , близки к экспериментальным значениям.

Для вычисления P_g^{cr} по формуле (7) рассчитаем сначала H_0 и c_s . Используя вычисленные выше значения $U_{com,0}$ (табл. 3) и $a_c = 10^{-6}$ м²/с [19], получаем $H_0 = 0.014, 0.025, 0.034$ и 0.053 мм для $X = 0, 10, 20$ и 30% соответственно. Известно, что взаимодействие титана с водородом не приводит к воспламенению смеси Ti + C [23]. Поэтому в качестве температуры воспламенения гранулы используем температуру плавления титана $T_{ig} = 1955$ К и $T_g = T_{ad}$, $T_0 = 300$ К, $c_g = 1.5 \cdot 10^4$ Дж/(кг·К). Насыпная плотность смесей ρ_s для гранул размером 0.6 и 1.7 мм измерена экспериментально. Удельная теплоемкость смесей c_s (табл. 4) рассчитана с учетом содержания компонентов смесей по их удельной теплоемкости: $c(\text{Ti}) = 530$ [28], $c(\text{C}) = 720$ [29], $c(\text{NiCr}) = 440$ Дж/(кг·К) [30].

В табл. 5. приведены рассчитанные по формуле (7) значения P_g^{cr} и соответствующие значения скорости горения в кондуктивном режиме, U_f , найденные по формуле (9), а также разность значений экспериментальной и фильтрационной скоростей горения $U_{gr} - U_f$. Для расчета удельного объема примесного газа использовано значение плотности водорода $\rho_g = 0.09$ кг/м³ при н. у.: $V^{cr} = P_g^{cr} / \rho_g$.

Минимальное количество Ti + C в исследованных смесях составляет 70% ($X = 30\%$). Из табл. 5 видно, что для этой смеси рассчитанные значения U_f превышают экспериментальные, что в критических условиях невозможно. Следовательно,

Таблица 5. Массовое содержание водорода в смеси, P_g^{cr} , с $D = 1.7$ мм, рассчитанное по выражению (7), соответствующий удельный объем водорода, скорости горения смесей по ТФГ, U_f [мм/с], и разность экспериментальных и расчетных скоростей горения: $U_{gr} - U_f$ [мм/с]

$X, \%$	$P_g^{cr}, \%$	$V_g^{cr}, \text{см}^3/\text{г}$	U_f	$U_{gr} - U_f$
0	0.41	46	67	27
10	0.52	57	43	17
20	0.78	87	34.5	4.5
30	1.35	150	28	-6.5

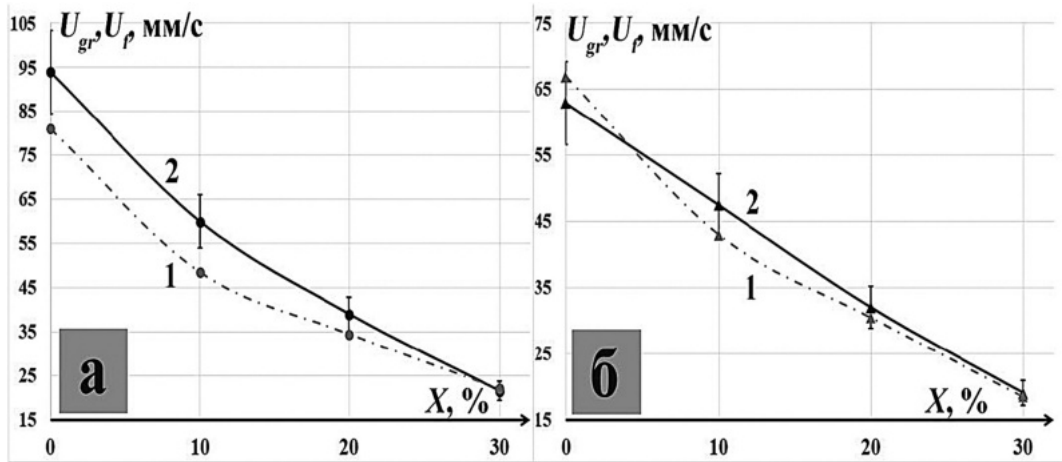


Рис 9. Зависимости скоростей горения U_f (1) и U_{gr} (2) от содержания никрома X : $D = 1.7$ (а) и 0.6 мм (б).

достаточные условия перехода в конвективный режим горения не выполняются.

Проверим выполнение критических условий перехода в конвективный режим горения для смеси 80%(Ti + C) + 20%NiCr с гранулами размером $D = 1.7$ мм. Полученные расчетные значения U_f отличаются от экспериментальных значений скорости горения U_{gr} гранул с $D = 1.7$ мм примерно на 12%, т.е. практически соответствуют точности наших экспериментов. Как видно из табл. 5, для смесей с большим содержанием Ti + C разность $U_{gr} - U_f$ несколько раз превышает значение, полученное с $X = 20\%$. Поэтому можно считать, что только для смеси 80%(Ti + C) + 20%NiCr с гранулами размером $D = 1.7$ мм выполняются как необходимые, так и достаточные условия перехода в конвективный режим горения. Следовательно, мы определили состав смеси, отвечающий критическим условиям перехода из кондуктивного в конвективный режим горения. Это смесь 80%(Ti + C) + 20%NiCr с гранулами размером $D = 1.7$ мм (строка, выделенная жирным шрифтом).

Таким образом, $P_g^{cr} = P_g(X = 20\%)$. Массовую долю водорода, $P_g(X)$, в смесях другого состава можно рассчитать по формуле $P_g(X) = P_g(20)$

$(100 - X)/80$. Расчет дает значения 0.0098, 0.0088 и 0.0068 для $X = 0, 10$ и 30% соответственно. Результаты расчета скоростей горения U_f по формуле (9) для полученных значений $P_g(X)$ в сравнении с экспериментальными скоростями горения представлены на рис. 9а для гранул размером $D = 1.7$ мм и на рис. 9б для $D = 0.6$ мм.

Как видно из рис. 9а, расчетные скорости горения по ТФГ (кондуктивный механизм) при $X = 0, 10$ для смесей из гранул с $D = 1.7$ мм значительно ниже экспериментальных. Поэтому можно считать, что для этих смесей реализуется конвективный режим горения. Для смесей с гранулами размером $D = 0.6$ мм (рис. 9б) расчетные скорости горения по ТФГ хорошо совпадают с экспериментальными данными (ошибка не превышает 10%). Следовательно, для смесей из гранул размером $D = 0.6$ мм реализуется кондуктивный режим горения.

На основании проведенного анализа можно утверждать, что режимы горения гранулированных смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ на основе титана с $D(\text{Ti}) = 60$ мкм зависят не только от содержания никрома в смеси, но и от размера гранул: а) при $D = 0.6$ мм для $0 \leq X \leq 30\%$ реализуется кондуктивный режим горения, который описы-

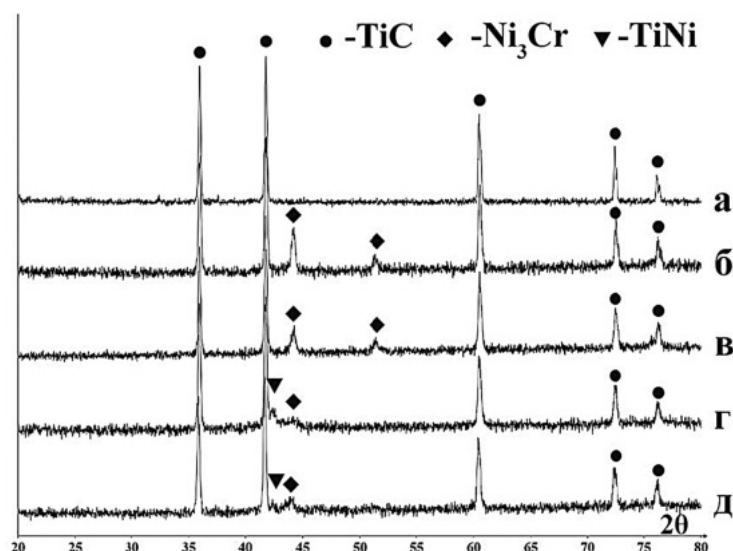


Рис. 10. Данные РФА продуктов горения: а – порошковая смесь Ti + C; б – порошковая смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 60$ мкм; в – гранулированная смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 60$ мкм; г – порошковая смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 120$ мкм; д – гранулированная смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 120$ мкм.

вается формулами ТФГ; б) при $D = 1.7$ мм в диапазоне $0 \leq X \leq 20\%$ реализуется конвективный режим горения, а для $X = 30\%$ – кондуктивный.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) продуктов

Данные РФА продуктов горения порошковых и гранулированных смесей приведены на рис. 10. Фазовый состав продуктов синтеза смесей Ti + C ($X = 0$) не зависел от размера частиц титана и типа шихты (порошковая или гранулированная) имел вид, представленный на рис. 10а. Однако при разбавлении смеси никромом вплоть до 20% оказалось, что на состав продуктов синтеза оказывают сильное влияние и размер частиц исходного порошка титана, и тип смеси. Так, для $d(\text{Ti}) = 60$ мкм он был одинаковым у порошковой и гранулированной шихт и включал фазы TiC и Ni₃Cr (рис. 10б и в), что совпадает с данными термодинамических расчетов. В свою очередь, для $d(\text{Ti}) = 120$ мкм характерны слабовыраженные пики связки Ni₃Cr, а также видны побочные фазы интерметаллидов (рис. 10г и д), которых особенно много в порошковой смеси (рис. 10г). Таким образом, для получения целевого фазового состава продуктов горения исследованных смесей, как и в случае карбида титана с никелевой связкой [10], необходимо использовать мелкодисперсный порошок титана.

Анализ результатов РФА продуктов горения показал, что наблюдаемая разница в зависимостях

скоростей горения от состава порошковых и гранулированных смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ при увеличении содержания никрома до 30 мас. % не может быть объяснена изменением фазового состава продуктов горения. Гранулирование исходной шихты дает возможность масштабирования процесса с выбором безопасного кондуктивного режима горения [11] и получения легко измельчаемых продуктов горения того же фазового состава, что и продукты синтеза из порошковых смесей, для размолла которых требуются большие затраты времени и энергии.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА МЕЖФАЗОВОГО ОБМЕНА

Для смесей с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм, горящих в конвективном режиме, т. е. при $0 \leq X \leq 20\%$, рассчитав массовый поток газа, можно определить коэффициент теплообмена между газом и смесью, используя подходы из работы [31].

Согласно изложенному в работах [12, 32], коэффициент теплообмена газа с зернистым слоем, α , линейно зависит от массового расхода газа G_g :

$$\alpha(G) = G_g c_g \text{Pr}^{-2/3} (1 - \varepsilon)^{-1} \Psi(\varepsilon) / 4, \quad (10)$$

$$\Psi(\varepsilon) = 1 - 1.164(1 - \varepsilon)^{2/3}.$$

Здесь $\text{Pr} = 0.7$ – число Прандтля для водорода, $\varepsilon = 0.5$ – открытая пористость гранулированной среды, остальные параметры определены выше. Так как в конвективном режиме горения основное

Таблица 6. Коэффициенты теплообмена водорода с гранулированными смесями в конвективном режиме, рассчитанные по формулам (10) и (13)

$X, \%$	ω	$\alpha, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$\alpha^*, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	α^*/α
0	0.93	1280	22000	17.2
10	1.16	870	12000	13.8
20	1.29	580	20000	34.5

выделение газа происходит за видимым фронтом (фронтом воспламенения), то для массового расхода газа имеем $G_g = U_{gr} P_g \rho_g$. Результаты расчетов коэффициента теплообмена по формуле (10) для смесей с $X = 0, 10, 20\%$ приведены в табл. 6.

С другой стороны, в работе [12] показано, что коэффициент межфазового теплообмена можно оценить по экспериментальным данным (далее обозначаемый как α^*). Учитывая, что в конвективном режиме время зажигания t_{ig} намного меньше характерного времени прогрева гранулы t_h , для описания изменения температуры поверхности во времени $T(\theta, t)$ становится возможным применение модели полубесконечного тела. Тогда выражение для $T(\theta, t)$ при граничных условиях 3-го рода имеет вид [33]

$$[T(\theta, t) - T_0]/(T_g - T_0) = 1 - \Phi(\omega), \quad (11)$$

$$\Phi(\omega) = \exp(\omega^2)[1 - \operatorname{erf}(\omega)],$$

$$\omega = (a_c t_{ig})^{1/2} \alpha^* / \lambda. \quad (12)$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности смеси ($\lambda = 1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ [30]), ω — аргумент табличной дополнительной функции ошибки $\Phi(\omega)$, $T_g = T_{ad}$ и $T_0 = 300 \text{ К}$. Воспламенение гранулы в потоке примесного газа (водорода) происходит при нагреве ее поверхности до температуры плавления титана [23]. Подставляя в выражение (11) значение $T(\theta, t) = T_{ig} = 1955 \text{ К}$, определим значение ω .

В конвективном режиме перенос тепла газом происходит по направлению движения фронта горения вдоль поверхности гранулы, а прогрев гранулы с поверхности обеспечивается за счет кондуктивного механизма (рис. 8б). Поэтому для оценки времени зажигания t_{ig} используем значения времени передачи горения от гранулы к грануле, $t_{ig,0}$, (табл. 3). Тогда по формуле (12) для α^* получаем выражение

$$\alpha^* = \omega \lambda (a_c t_{ig,0})^{-1/2}. \quad (13)$$

Результаты расчета по формулам (10) и (13) для гранул с $D = 1.7 \text{ мм}$ представлены в табл. 6 для смесей, горящих в конвективном режиме. Срав-

нение результатов расчета показывает, что, как и ранее для смеси $\text{Ti} + \text{C}$, $\alpha^* \gg \alpha$ [12].

Как видно из табл. 6, коэффициент межфазового теплообмена, рассчитанный на основе экспериментальных данных, более чем на порядок превышает значения, полученные на основе теоретического подхода. Следовательно, результаты теоретических расчетов по формуле (15) не могут объяснить наблюдаемых в экспериментах высоких значений скорости горения при $X = 0 - 20\%$ для гранул с $D = 1.7 \text{ мм}$. По мнению авторов, наблюдаемое сильное отличие коэффициента теплообмена газа с гранулированной смесью от теоретического расчета по формуле (15) связано не столько с отклонением формы реальных гранул и их укладки от идеальной модели, сколько с тем, что метод расчета коэффициента теплообмена [31, 32] предназначен для химически инертных зернистых сред.

При использовании смеси инертных гранул процесс их теплообмена с потоком газа продолжается до достижения гранулой температуры втекающего газа и может лимитироваться скоростью теплообмена внутри гранулы. В наших экспериментах после прогрева до температуры зажигания поверхностного слоя гранулы начинается горение вещества гранулы и стадия инертного прогрева на этом заканчивается. Следовательно, в экспериментах с активными гранулированными смесями нам удалось определить коэффициент теплообмена между поверхностью гранул и фильтрующимся газом в условиях, когда внутренний теплообмен не является лимитирующей стадией.

Такие условия характерны для реакторов с зернистым слоем катализатора, в которых осуществляются экзотермические реакции (например, реакции окисления).

5. ВЫВОДЫ

1. Дано объяснение разницы в скоростях горения порошковых смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $0 \leq X \leq 20\%$ с частицами титана размером 60 и 120 мкм при разбавлении нихромом с использованием конвективно-кондуктивной модели горения, учитывающей тормозящее влияние примесных газов.

2. Показано, что в гранулированных смесях на основе титана с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ реализуется кондуктивный режим горения.

3. Для гранулированных смесей на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм определены критические условия перехода горения в конвективный режим: смесь из гранул размером $D = 1.7$ мм с $X = 20\%$.

4. Показано, что во всех гранулированных смесях $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм из гранул размером $D = 0.6$ мм реализуется кондуктивный режим горения.

5. Значения коэффициента межфазового теплообмена, рассчитанные по скорости горения гранулированных смесей предложенным методом более чем на порядок превышают оценки по формулам для теплообмена газа в зернистой среде, известным из литературы.

6. Основной причиной различия расчетных и экспериментальных коэффициентов теплообмена газового потока с гранулами является химически активная среда исследуемых составов.

7. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза исследованных смесей свидетельствует об отсутствии побочных фаз интерметаллидов при использовании порошка титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм.

Исследование выполнено с использованием оборудования РЦКП ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Yu, B.H., Guan D.H. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 619.
<https://doi.org/10.1023/A:1010965216385>
2. Chesnokov A.E., Filippov A.A. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2022. V. 63. P. 329.
<https://doi.org/10.1134/S002189442202016>
3. Bolelli G., Colella A., Lusvarghi L., Morelli S. et al. // Wear. 2020. V. 450–451. № 203273.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203273>
4. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D. & Levashov E.A. // Russ. J. Nonferrous Met. 2019. V. 60. P. 662.
<https://doi.org/10.3103/S1067821219060099>
5. Zhang W., Sui M.L., Zhou Y.Z. et al. // J. Mater. Res. 2003. V. 18. P. 1543.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0213>
6. Borisova A.L., Borisov Y.S. // Powder Metall. Met. Ceram. 2008. V. 47. P. 80.
<https://doi.org/10.1007/s11106-008-0012-5>
7. Солоненко О.П., Овчаренко В.Е., Ульяницкий В.Ю. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. Т. 10. № 5. С. 56.
<https://doi.org/10.7868/S0207352816100206>
8. Bartuli C., Smith R.W., Shtessel E. // Ceram. Int. 1997. V. 23. P. 61.
9. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>
10. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G. et al. // Int. J. Self-Propag. HighTemp. Synth. 2022. V. 31. № 4. P. 195.
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040100>
11. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
12. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Alymov M.A. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. № 012045.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012045>
13. Костин С.В., Кришеник П.М., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21010076>
14. Рогачев С.А., Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 59.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030098>
15. Беляев А.А., Ермолаев Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23080034>
16. Сеплярский Б. С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
17. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 2. С. 186.
18. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Rubtsov N.M., Abzalov N.I. // Combust. and Flame. 2022. V. 236. № 111811.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
19. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
20. Корольченко И.А., Казаков А.В., Кухтин А.С., Крылов В.Л. // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. 2004. Т. 13. № 4. С. 36.
21. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
22. Slezak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P. // Proc. 21th AIP Conf. 2019. P. 2170.
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
23. Мартыросян И.А., Долуханян С.Г., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 4. С. 24.
24. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 3. С. 88.
<https://doi.org/10.15372/FGV20210308>
25. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
26. Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.В. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 1. С. 9.
27. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988.

28. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
29. *Шелудяк Ю.В., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Справочник. М.: НПО ИНФОРМ ТЭИ, 1992.
30. *Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф.* Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985.
31. *Гольдштик М.А.* Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.
32. *Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Рычков А.Д., Шокина Н.Ю.* // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 6. С. 97.
33. *Касацкий Н.Г., Филатов В.М., Найбороденко Ю.С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Томск: Изд-во Томск. ГУ, 1991.

CONDUCTIVE AND CONVECTIVE COMBUSTION MODES OF GRANULAR MIXTURES OF Ti–C–NiCr

B. S. Seplyarskii^{1*}, R. A. Kochetkov¹, T. G. Lisina¹, N. I. Abzalov¹

¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

**E-mail: seplb1@mail.ru*

The combustion modes of powder and granular mixtures $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ ($X = 0\text{--}30\%$) containing Ti powders of different dispersion with different amounts of impurity gases in them were investigated. The experimental setup provided filtration of impurity gases released during combustion in the cocurrent direction or through the side surface of the sample. The difference between the experimental burning velocities of powder mixtures with titanium of different fineness is explained using a convective-conductive combustion model. For granular mixtures based on Ti powder with a characteristic size of 120 μm , it was shown that combustion occurs in the conductive mode. Comparison of the combustion velocities of granular mixtures containing Ti powder with particles of a characteristic size of 60 μm in the absence and presence of gas filtration through the sample indicates the transition of combustion to the convective regime. The necessary and sufficient conditions for the transition from conductive to convective combustion are formulated, which makes it possible to determine the composition of the mixture whose combustion occurs in the boundary region. In mixtures based on Ti with a particle size of 60 μm , the conductive combustion regime is observed during the combustion of granules 0.6 mm in size and a mixture with $X = 30\%$ of granules 1.7 mm in size. For mixtures with $X = 0\text{--}20\%$ with granules 1.7 mm in size, burning in the convective regime, the interfacial heat transfer coefficients were evaluated using experimental data. Their values are more than an order of magnitude higher than the theoretical ones. The XPA results of the combustion products showed that in order to obtain synthesis products without side phases of intermetallic compounds, it is necessary to use finely dispersed titanium powder.

Keywords: combustion synthesis, cermets, powder mixtures, granules, titanium particle size, impurity gas release, heat transfer coefficient.

REFERENCES

1. Y. Liu, B.H. Yu, D.H. Guan, Z.B. Wang and J. Bi, *J. Mat. Sci. Lett.* **20**, 619 (2001).
<https://doi.org/10.1023/A:1010965216385>
2. A.E. Chesnokov, A.A. Filippov, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **63**, 329 (2022). <https://doi.org/10.1134/S002189442202016>
3. G. Bolelli, A. Colella, L. Lusvarghi, S. Morelli, P. Puddu, E. Righetti, P. Sassatelli and V. Testa, *Wear* **450–451**, 203273 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203273>
4. P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko and E.A. Levashov, *Russ. J. Nonferrous Met.* **60**, 662 (2019).
<https://doi.org/10.3103/S1067821219060099>
5. W. Zhang, M.L. Sui, Y.Z. Zhou et al., *J. Mater. Res.* **18**, 1543 (2003). <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0213>
6. A.L. Borisova, Y.S. Borisov, *Powder Metall. Met. Ceram.* **47**, 80 (2008).
<https://doi.org/10.1007/s11106-008-0012-5>
7. O. P. Solonenko, V.E. Ovcharenko, V. Yu. Ulianitsky et al., *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **10** (5), 1040 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1027451016050402>
8. C. Bartuli, R.W. Smith, E. Shtessel, *Ceram. Int.*, **23**, 61 (1997).
9. B.S. Seplyarsky, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al. *Inorg. Mater.* **55** (11), 1104 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0020168519110116>
10. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **31** (4), 195 (2022).
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040100>
11. B.S. Seplyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, and T.G. Lisina, *Rus. J. Phys. Chem. B* **15** (2), 242 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S199079312102010X>
12. B. S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, and M.A. Alymov, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **558**, 012045 (2019).
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012045>
13. S.V. Kostin, P.M. Krishenik and S.A. Rogachev, *Rus. J. Phys. Chem. B* **15**, 68 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010073>
14. S.A. Rogachev, K.G. Shkadinskii and P.M. Krishenik, *Rus. J. Phys. Chem. B* **16**, 680 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020099>
15. A.A. Belyaev and B.S. Ermolaev, *Rus. J. Phys. Chem. B* **17**, 915 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
16. B.S. Seplyarskii, *Dokl. Phys. Chem.* **396** (4-6), 130 (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
17. T.S. Azatyan, V.M. Mal'tsev, A.G. Merzhanov, V.A. Seleznev, *Combust. Explos. Shock Waves* **13** (2), 156 (1977).
<https://doi.org/10.1007/BF00754993>
18. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.M. Rubtsov, and N.I. Abzalov, *Combust. and Flame* **236**, 111811 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>

19. A.A. Zenin, A.G. Merzhanov, G.A. Nersisyan, *Combust. Explos. Shock Waves* **17** (1), 63 (1981).
<https://doi.org/10.1007/BF00772787>
20. I. A. Korol'chenko, A. V. Kazakov, A. S. Kukhtin, and V. L. Krylov, *Pozharovzryvobezopasnost' Veshch. Mater.* **13** (4), 36 (2004) (in Russian).
21. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* **17** (2), 134 (2017).
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
22. T. Slezak, J. Zmywaczyk, P. Koniorczyk, *21AIP Conf. Proc.* **2170** (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
23. N.A. Martirosyan, S.K. Dolukhanyan and A.G. Merzhanov, *Combust. Explos. Shock Waves.* **17** (4), 369 (1981).
<https://doi.org/10.1007/BF00761202>
24. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, and N.I. Abzalov, *Combust. Explos. Shock Waves* **57** (3), 334 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0010508221030084>
25. A. V. Lykov, *The Theory of Heat Conductivity* (Moscow: Vyssh.Shkola, 1967) (in Russian).
26. A.S. Mukas'yan, V.A. Shugaev, and N.V. Kir'yakov, *Combust. Explos. Shock Waves* **29** (1), 7 (1993).
<https://doi.org/10.1007/BF00755319>
27. A. P. Aldushin and A. G. Merzhanov, *In: Theory of filtration combustion: overview and status of research* (Novosibirsk: Nauka, 1988) (in Russian).
28. V. E. Zinov'ev, *Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures* (Moscow: Metallurgiya, 1989) (in Russian).
29. Yu.V. Sheludyak, L.Ya. Kashporov, L.A. Malinin, V.N. Tsalkov, *Thermophysical properties of components of combustible systems* (Moscow, 1992) (in Russian).
30. L.N. Larikov, Yu.F. Yurchenko, *Structure and properties of metals and alloys* (Kiev, Naukova Dumka, 1985) (in Russian).
31. M.A. Goldshtik, *Transfer processes in granular layer* (Novosibirsk: Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the USSR Acad. Science, 1984) (in Russian).
32. L.K. Gusachenko, V.E. Zarko, A.D. Rychkov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves* **39** (6), 694 (2003).
<https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000007683.81353.91>
33. N.G. Kasatskii, V.V. Filatov, and Yu.S. Naiborodenko, *In: Self-propagating High-Temperature Synthesis* (Tomsk: Tomsk Univ., 1991) (in Russian).

УДК 533.6.07

РОЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОУДАРЕНИЙ С ТРЕТЬИМ ТЕЛОМ В САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, Э. К. Андержанов¹, А. С. Бетев¹,
С. П. Медведев¹, В. Н. Михалкин^{1,2}, С. В. Хомик¹, Т. Т. Черепанова¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия²Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2024;

после доработки 07.02.2024;

принято в печать 20.02.2024

Проведено численное моделирование самовоспламенения бедных (6% H₂), стехиометрических и богатых (90% H₂) водородно-воздушных смесей с целью исследования влияния эффективности соударений с третьим телом (chaperon efficiency (CE)) на величину задержки воспламенения, τ . Диапазоны изменения начальной температуры в расчетах составили 850–1000 К для $P_0 = 1$ атм и 1000–1200 К для $P_0 = 6$ атм. С использованием детального кинетического механизма установлено, что наибольшая чувствительность τ к CE характерна для реакции $H + O_2 + M = HO_2 + M$, что может приводить к изменению τ в 2–3 раза. Рост давления или отклонение от стехиометрии уменьшает чувствительность. Иной характер и значительно меньшее влияние CE обнаружены для реакции $OH + OH + M = H_2O_2 + M$.

Ключевые слова: водородно-воздушная смесь, численное моделирование, химическая кинетика, задержка воспламенения, детальный кинетический механизм, эффективность по соударению с третьим телом.

DOI: 10.31857/S0207401X24070071

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов численного моделирования на основе детальных кинетических механизмов (ДКМ) позволяет повысить точность расчетов самовоспламенения и горения водородно-воздушных смесей. Влияние химической кинетики необходимо учитывать при моделировании, например, структуры пламени [1, 2] или процессов перехода горения в детонацию [3–6] в водородно-воздушных смесях. Прогресс в повышении качества моделирования с использованием ДКМ достигнут в основном в расчетах таких характеристик горения, как задержка воспламенения τ и скорость ламинарного пламени [7–17], тогда как профили реагентов и продуктов часто остаются без внимания. Мотивацией для совершенствования ДКМ служат как получение новых, более надежных экспериментальных данных для валидации ДКМ, так и более точные измерения констант скорости элементарных реакций и термодинамических свойств, участвующих в них

атомов, радикалов и молекул [18, 19]. Следует отметить, что ДКМ горения смесей H₂–воздух являются важнейшими блоками реакций, включаемыми в разнообразные модели процессов с участием углеводородных топлив.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

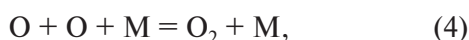
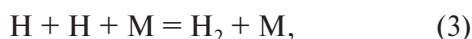
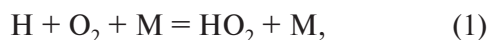
Вместе с тем в обсуждаемых кинетических механизмах остаются неясности [19], обусловленные прежде всего зависимостью химического процесса горения водорода от давления [12, 18, 20]. Описание исследуемых явлений еще более усложняется при возникновении в реагирующей среде ударных волн, где присутствуют процессы колебательной релаксации [21]. Большинство ДКМ, используемых при моделировании горения водородно-воздушных смесей, ограничивается двумя десятками обратимых реакций без рассмотрения роли электронно-возбужденных радикалов и молекул. Среди них зависящими от давления являются реакции мономолекулярного распада вместе

Таблица 1. Значения SE – эффективностей соударений с третьим телом для реакций (1)–(6)

Номер реакции	Реакция	SE							
		H_2	O_2	Ar	He	H_2O	N_2	H_2O_2	Ссылка
1	$H+O_2+M=HO_2+M$	2.5	—	0.7	0.7	16.0	—	—	[24]
		1.5	—	0.72	0.67	17.6	—	—	[16]
		1.87	0.75	0.6	0.71	15.81	0.96	—	[13]
		1.3	—	0.0	0.0	10.0	—	—	[10]
		1.5	1.0	0.72	0.57	16.6	—	—	[19]
		1.3	—	0.5	0.64	10.0	—	—	[26]
		—	0.85	0.4	0.46	11.89	—	—	[14]
2	$H+OH+M=H_2O+M$	2.5	—	0.4	0.4	12.0	—	—	[24]
		3.0	1.5	—	1.1	0.0	2.0	—	[16]
		3.77	1.5	1.23	1.33	0.0	2.46	—	[13]
		0.73	—	0.38	—	3.65	—	—	[10]
		3.0	1.5	—	1.1	0.0	2.0	—	[19]
		0.73	—	0.38	—	3.65	—	—	[26]
		—	—	—	—	—	—	—	[14]
3	$H+H+M=H_2+M$	2.5	—	0.5	0.5	12.0	—	—	[24]
		2.5	—	0.0	0.0	12.0	—	—	[16]
		2.55	—	0.0	0.0	12.02	1.01	—	[13]
		2.5	—	—	0.83	12.0	—	—	[10]
		0.0	—	—	—	14.3	0.0	—	[19]
		2.5	—	—	0.83	12.0	—	—	[26]
		—	—	—	—	—	—	—	[14]
4	$O+O+M=O_2+M$	2.5	—	0.2	0.2	12.0	—	—	[24]
		2.5	—	0.0	0.0	12.0	—	—	[16]
		2.5	—	0.0	0.0	12.0	—	—	[13]
		2.5	—	0.83	0.83	12.0	—	—	[10]
		—	8.0	—	—	5.0	2.0	—	[19]
		2.5	—	0.83	0.83	12.0	—	—	[26]
		—	—	—	—	—	—	—	[14]
5	$H+O+M=OH+M$	2.5	—	0.7	0.7	12.0	—	—	[24]
		2.5	—	0.75	0.75	12.0	—	—	[16]
		2.5	—	0.75	0.75	15.8	1.32	—	[13]
		2.5	—	0.75	0.75	12.0	—	—	[10]
		—	—	—	—	5.0	—	—	[19]
		2.5	—	0.75	0.75	12.0	—	—	[26]
		1.0	0.4	0.35	—	6.5	0.4	—	[14]
6	$OH+OH+M=H_2O_2+M$	2.5	—	0.7	0.4	6.0	—	6.0	[24]
		3.7	1.2	—	0.65	7.5	1.5	7.7	[16]
		3.27	1.2	0.85	0.65	6.63	1.33	6.61	[13]
		3.7	1.2	—	0.65	0.0	1.5	7.7	[10]
		3.7	1.2	—	0.65	7.5	1.5	7.7	[19]
		3.7	1.2	—	0.65	7.65	1.5	7.7	[26]
		2.0	—	0.7	—	6.0	—	—	[14]

Примечание: прочерк по умолчанию означает, что $SE = 1$.

с обратными к ним реакциями рекомбинации [22]. Всего в водородно-воздушной смеси шесть таких реакций:



Согласно теории Райса–Рамспергера–Каселя–Маркуса (РРКМ) [22], такие реакции протекают в переходной области (fall-off) изменения давления [22, 23]. В расчетах на основе ДКМ константы скорости k для реакций (1)–(6) определяются по формуле Линдемана–Хиншельвуда:

$$k = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_0 [M] + k_\infty} F, \quad (i)$$

где k_0 и k_∞ – значения констант скорости в пределах низких и высоких давлений, а концентрация третьего тела, $[M]$, зависит от давления [23]. Значение F определяется формулой

$$\log F = \frac{\log F_c}{1 + \left[\frac{\log k_0 [M] / k_\infty}{N} \right]^2},$$

где

$$N = 0.75 - 1.27 \log F_c,$$

$$F_c = (1 - a) \exp(-T/T^{**}) + a \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T).$$

Значения констант k_0 и k_∞ , а также соответствующих параметров a , T^* , T^{**} и T^{***} для реакций (1)–(6) – свои в каждой ДКМ, представленной в литературе, и, как следствие, соответствующие значения k в них разные.

Из реакций (1)–(6) наибольшее влияние на самовоспламенение оказывает реакция обрыва цепи (1), поскольку она конкурирует с реакцией разветвления [24]:



Конкуренция между ведущими реакциями (1) и (7) определяет условия смены кинетического механизма (так называемый “crossover”) [24]. По-

ложение соответствующей области “излома” кривой зависимости задержки воспламенения от температуры [25] может быть различным при варьировании коэффициентов k_1 и k_7 и использовании разных ДКМ. В этой области зависимость τ от T особенно сильна, и поэтому различие расчетных значений τ максимально. Поскольку скорости реакций зависят от концентраций водорода и кислорода в смеси, степень их влияния зависит от соотношения топливо/окислитель. Наиболее заметно это может проявляться для реакций (3) и (4).

В формуле (i) для констант скоростей реакций (1)–(6) константа k_0 часто определяется с учетом эффективности соударений с третьим телом (chaperon efficiency (CE)) [24]. В табл. 1 представлены значения CE для реакций (1)–(6) из различных ДКМ, наиболее часто используемых при моделировании химической кинетики. Из-за трудоемкости расчетов и измерений этих значений они оцениваются с высокой неопределенностью. По этой причине в работе [24] для реакций (2)–(5) приняты одинаковые значения CE. Влияние перекиси водорода как третьего тела учитывается в ДКМ только для реакции (6).

Если значения констант k_0 и k_∞ и параметров в формуле (i) периодически корректируются на основе теоретических расчетов, то значения CE практически не пересматриваются и часто подбираются по аналогии с экспериментальными данными, полученными для углеводородов [23, 27]. Анализ чувствительности расчетов величины τ к значениям CE в доступной литературе не представлен. В настоящей работе исследуется влияние значений CE на величины задержек воспламенения, рассчитанные для бедной, стехиометрической и богатой смесей водорода с воздухом.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты значений τ проведены с помощью программного модуля CHEMKIN-Pro, входящего в пакет ANSYS (Academic version) [28] при начальных давлениях $P_0 = 1$ и 6 атм. Второе значение P_0 соответствует пику избыточного давления, который наблюдался в работе [29] при переходе от “медленного” к “быстрому” режиму распространения пламени, приводящему к высоким нагрузкам и повреждению конструкций. В работе [17] было показано, что в температурном диапа-

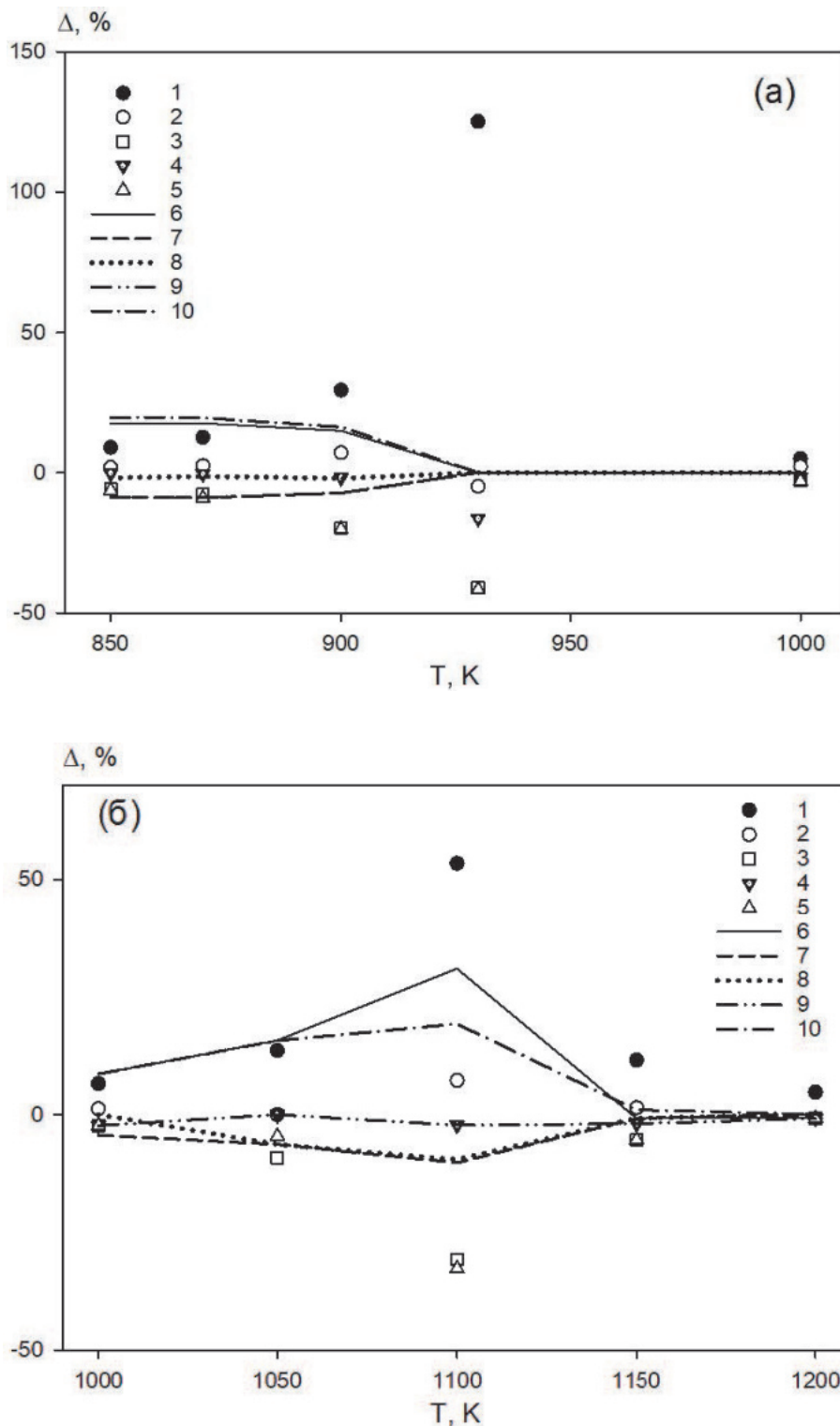


Рис. 1. Зависимость отклонения Δ при использовании разных наборов значений СЕ для реакции (1) (символы) и (6) (линии) для бедной смеси (6% H_2) при $P_0 = 1$ (а) и 6 атм (б). Символы и линии соответствуют расчетам со значениями СЕ из работ [24] (1, 6), [16] (2, 7), [13] (3, 8), [10] (4, 9), [14] (5, 10).

зоне от 800 до 1700 К для бедных водородно-воздушных смесей при давлении 1 и 6 атм численное моделирование с использованием различных ДКМ предсказывает значения задержки воспла-

менения, различающиеся не более чем в четыре раза. Максимальная разница между значениями задержек воспламенения τ , рассчитанными по разным ДКМ, наблюдается в области начальной

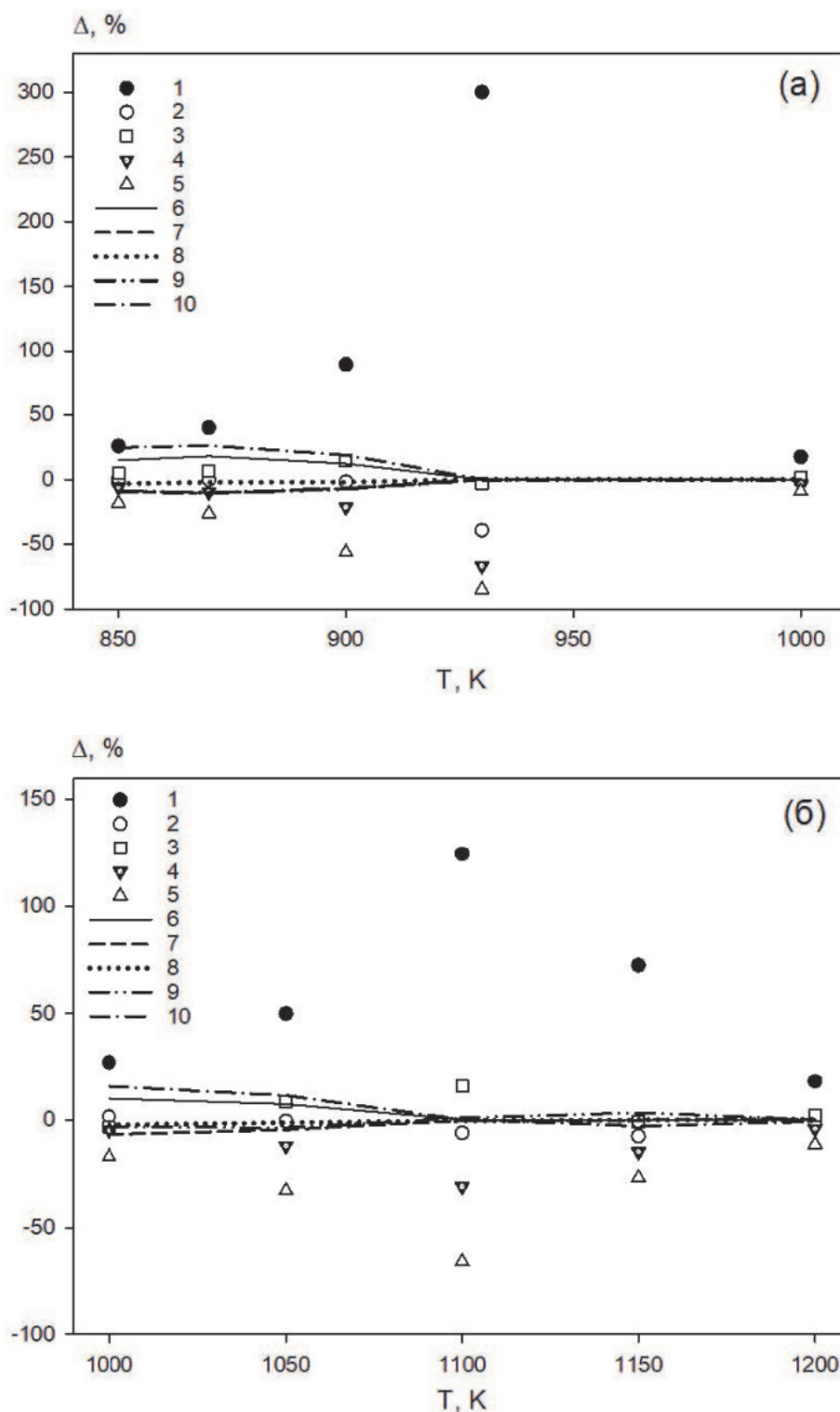


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для стехиометрической смеси.

температуры $T_0 \approx 930$ К для $P_0 = 1$ атм и при $T_0 \approx 1100$ К для $P_0 = 6$ атм. При $T_0 < 800$ К время самовоспламенения водородно-воздушной смеси может достигать нескольких десятков минут. Поэтому в настоящей работе рассматривались диа-

пазоны начальной температуры 850–1000 К для $P_0 = 1$ атм и 1000–1250 К для $P_0 = 6$ атм с переменной дискретизацией T_0 , учитывающей резкий рост температурной зависимости значения τ для каждого из этих давлений согласно работе [17].

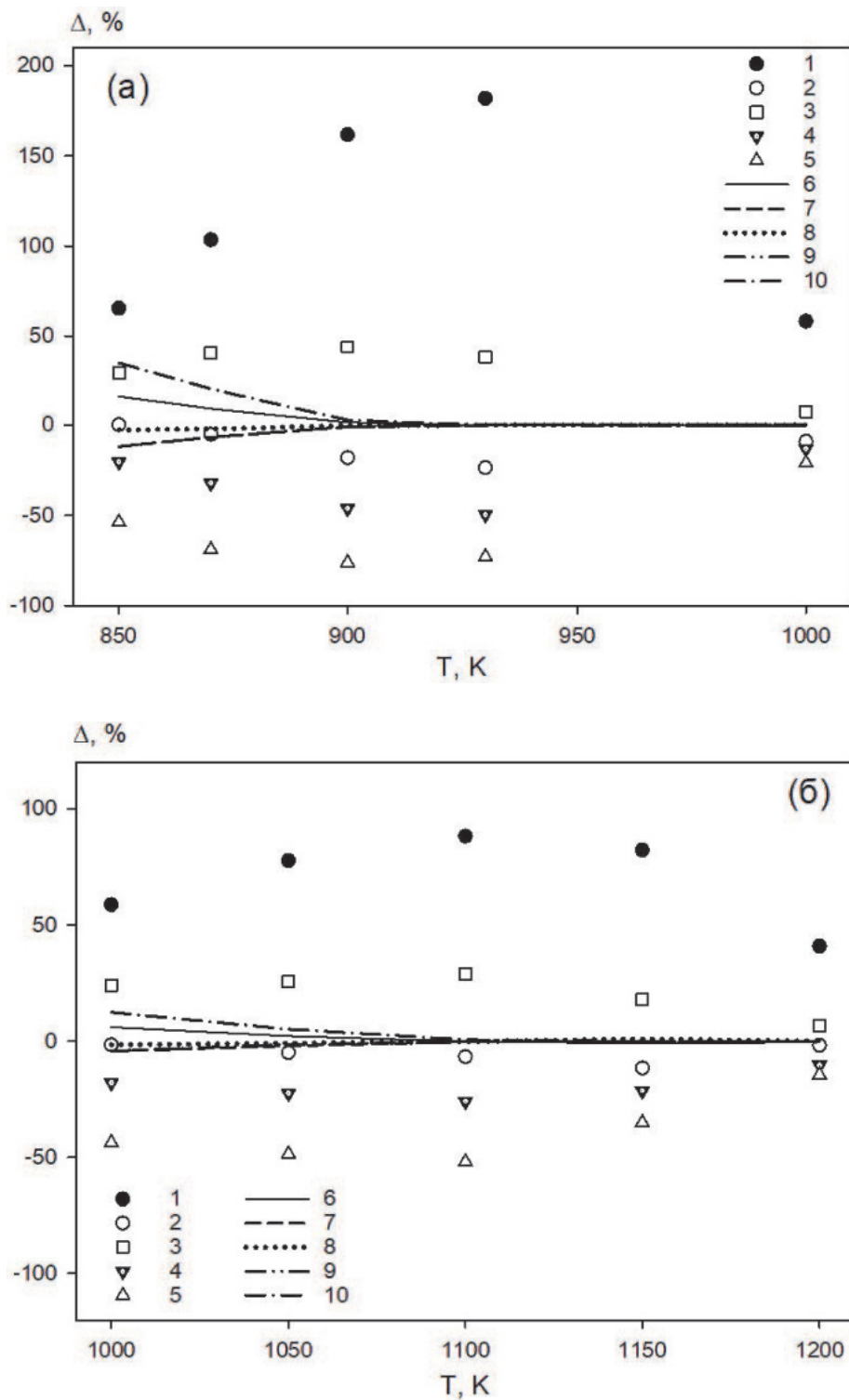


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, для богатой смеси (90% H_2).

Из табл. 1 видно, что значения СЕ в ДКМ из работ [16] и [19] весьма близки, а в работах [10] и [26] они практически совпадают. Значения СЕ для некоторых реакций в ДКМ из работ [13] и [14] также близки. В расчетах рассматривались значения СЕ, приведенные в работах [10, 13, 14, 16, 24].

Все расчеты проводились по ДКМ из работы [14] с поочередной заменой СЕ для каждой реакции в соответствии с данными из работ [10, 13, 16, 24]. Учитывались СЕ только для H_2 , O_2 , H_2O_2 и N_2 (табл. 1).

Таблица 2. Значения τ , рассчитанные по ДКМ из работы [14] для температур T_0 в интервале 850–1200 К

Тип смеси	τ , с									
	850	870	900	930	1000	1000	1050	1100	1150	1200
	$P_0 = 1$ атм					$P_0 = 6$ атм				
6% H_2	1.7	0.63	0.09	1.4E–3	2.5E–4	0.011	2.1E–3	1.3E–4	2.8E–5	1.6E–5
29.6% H_2	0.89	0.31	0.033	7.5E–4	1.6E–4	5.2E–3	8.2E–4	5.3E–5	1.4E–5	8.3E–6
90% H_2	0.29	0.069	0.01	2.5E–3	7.9E–4	2.1E–3	4.5E–4	1.2E–4	6.0E–5	4.0E–5

В дальнейшем в качестве характеристики влияния СЕ на задержку воспламенения используется выраженное в процентах относительное отклонение

$$\Delta = (\tau_i - \tau_a) / \tau_a$$

от среднего значения

$$\tau_a = \left(\sum_{i=1}^n \tau_i / n \right), \quad n = 5,$$

где τ_i ($i = 1, \dots, 5$) – значения τ , рассчитанные с использованием СЕ соответственно, из работ [10, 13, 14, 16, 24], при фиксированном T_0 . Значение τ в расчетах определялось как момент времени, соответствующий максимальной скорости роста давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения τ , рассчитанные по ДКМ из работы [14] для всех трех смесей при $P_0 = 1$ и 6 атм, представлены в табл. 2. В случае, если чувствительность к изменению СЕ в какой-либо из реакций (1)–(6) не обнаруживается, то значение в табл. 2 совпадает с τ_a . Расчеты показали, что при $P_0 = 1$ или 6 атм значения τ при варьировании СЕ для реакций (2)–(5) во всех трех смесях близки к значениям, приведенным в табл. 2. Заметное влияние СЕ обнаружено только для реакций (1) и (6).

На рис. 1 представлены значения Δ в зависимости от T_0 , рассчитанные для бедной смеси при $P_0 = 1$ атм (рис. 1а) и $P_0 = 6$ атм (рис. 1б) с использованием различных наборов СЕ для реакции (1). Видно, что на границах температурных интервалов влияние СЕ незначительно по сравнению с серединой этих интервалов. Например, использование СЕ из работы [24] при $P_0 = 1$ атм приводит к значению τ , превышающему значение на границе интервала более чем в два раза (рис. 1а), а при $P_0 = 6$ атм – в полтора раза (рис. 1б).

Для реакции (6) температурная зависимость Δ имеет иной характер, чем для реакции (1) (см.

рис. 1). При $P_0 = 1$ атм влияние СЕ заметно при $T_0 < 930$ К и не превышает 20% (рис. 1а), а при $P_0 = 6$ атм отклонение Δ существенно при $T_0 < 1150$ К и достигает максимального значения в 30% при $T_0 = 1100$ К для СЕ из работы [24] (рис. 1б). Из рис. 1 видно, что для реакции (1) значение Δ заметно больше, чем для реакции (6).

В стехиометрической смеси (29.6% H_2) влияние СЕ на $\Delta(T)$ для реакций (1) и (6) имеет такой же характер, как и в бедной, но величина $\Delta(T)$ для реакции (1) значительно больше (рис. 2). Для реакции (1) в богатой смеси величина $\Delta(T)$ в целом меньше, чем в стехиометрической, но больше вблизи границ рассматриваемых температурных интервалов (рис. 3). В отличие от бедной и стехиометрической смесей влияние СЕ на величину Δ для реакции (6) в богатой смеси монотонно возрастает с понижением температуры и при $T_0 < 900$ К для $P_0 = 1$ атм и при $T_0 < 1100$ К для $P_0 = 6$ атм.

Различие в характере влияния СЕ на величину $\Delta(T)$ в реакциях (1) и (6) можно объяснить возрастающим влиянием реакции (6) на величину τ при понижении T_0 . Так, в работе [25] показано, что искусственное добавление H_2O_2 в водородно-воздушные смеси приводит к более резкому уменьшению τ с понижением T_0 .

ВЫВОДЫ

Установлено, что во всех рассмотренных интервалах начальных температур и давлений наибольшая чувствительность рассчитанных значений τ к СЕ характерна для реакции (1). Для реакций (2)–(5) вариации СЕ не приводят к изменению τ . Для реакции (6) влияние СЕ значительно слабее и имеет иной характер по сравнению с реакцией (1). Наибольшее влияние СЕ обнаруживается для реакции (1) в стехиометрической смеси водород–воздух, что может приводить к изменению расчетного значения τ в 2–3 раза в интервалах наибольшего расхождения расчетов по разным

ДКМ. С ростом давления влияние СЕ для реакции (1) уменьшается. Влияние значений СЕ для реакции (6) на расчеты τ слабо меняется в зависимости от содержания водорода в исходной смеси и начального давления и уменьшается с ростом начальной температуры.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания (тема № 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковенко И. С., Медведков И. С., Киверин А. Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 85.
2. Yakovenko I., Kiverin A. // Fire. 2023. V. 6. P. 239.
3. Киверин А. Д., Медведков И. С., Яковенко И. С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 33.
4. Nikitin V.F., Mikhachenko E.V., Stamov L.I., Tyurenkova V.V., Smirnov N.N. // Acta Astronaut. 2023. V. 213. P. 156.
5. Smirnov N.N., Azatyan V.V., Nikitin V.F. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. Pt. B. P. 1315.
6. Smirnov N.N., Nikitin V.F., Mikhachenko E.V., Stamov L.I., Tyurenkova V.V. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. Pt. B. P. 495.
7. Saxena P., Williams F.A. // Combust. and Flame. 2006. V. 145. P. 316.
8. Konnov A.A. // Combust. and Flame. 2008. V. 152. № 4. P. 507.
9. Hong Z., Davidson D.F., Hanson R.K. // Combust. and Flame. 2011. V. 158. № 4. P. 633.
10. Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 995.
11. Schonborn A., Sayad P., Konnov A.A., Klingmann J. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 23. P. 12166.
12. Hashemi H., Christensen J.M., Gersen S., Glarborg P. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 553.
13. Smith G.P., Tao Y., Wang H. // Foundational Fuel Chemistry Model. Ver. 1.0 (FFCM-1), 2016. <https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/FFCM1.html>
14. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
15. Jin S., Shu B., He X., Fernandes R., Li L. // Fuel. 2021. V. 303. № 121291.
16. Zhang Y., Fu J., Xie M., Liu J. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5799.
17. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Хомик С.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
18. Olm C., Zsely I.G., Palvolgyi R. et al. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 9. P. 2219.
19. Konnov A.A. // Combust. Flame. 2019. V. 203. P. 14.
20. Weydahl T., Poyyapakkam M., Seljeskog M., Haugen N.E.L. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 18. P. 12025.
21. Skrebkov O.V., Kostenko S.S., Smirnov A.L. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 3251.
22. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
23. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
24. Sanchez A.L., Williams F.A. // Progr. Energy Combust. Sci. 2014. V. 41. P. 1.
25. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 70.
26. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R. et al. // Progr. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. № 4. P. 468.
27. Vlasov P.A., Kusnetsov N.M., Petrov Y.P., Turetskii S.V. // Proc. 24th ICDERS (Intern.). Taiwan, Taipei, 2013. Paper 153. <http://www.icders.org/ICDERS2013/abstracts/ICDERS2013-0153.pdf>
28. CHEMKIN-Pro 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1. Reaction Design: San Diego, 2011.
29. Grune J., Sempert K., Haberstroh H., Kuznetsov M., Jordan T. // J. Loss Prevent. Proc. Industries. 2013. V. 26. P. 317.

THE ROLE OF THIRD-BODY

COLLISION EFFICIENCY IN AUTOIGNITION OF HYDROGEN–AIR MIXTURES

A. M. Tereza^{1*}, G. L. Agafonov¹, E. K. Anderzhanov¹, A. S. Betev¹,
S. P. Medvedev¹, V. N. Mikhalkin^{1,2}, S. V. Khomik¹, T. T. Cherepanova¹

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

²*Academy of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Moscow, Russia*

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

Numerical simulations of autoignition of lean (6% H₂), stoichiometric, and rich (90% H₂) hydrogen–air mixtures have been performed to examine the influence of third-body efficiency (chaperon efficiency, CE) on the value of ignition delay, τ . The temperature ranges explored in the computations are 850–1000 K for $P_0 = 1$ bar and 1000–1200 K for $P_0 = 6$ bar. By using a detailed kinetic mechanism, it has been found that the sensitivity of ignition delay to CE is the highest for the reaction step $H + O_2 + M = HO_2 + M$, which can lead to a variation in τ by a factor of 2 to 3. A pressure increase or deviation from stoichiometry reduces the sensitivity. The influence of CE is qualitatively different and weaker for the reaction step $OH + OH + M = H_2O_2 + M$.

Keywords: hydrogen–air mixture, numerical simulation, chemical kinetics, ignition delay, detailed kinetic mechanism, chaperon efficiency

REFERENCES

1. S. Yakovenko, I. S. Medvedkov, and A. D. Kiverin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 294 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020142>
2. Yakovenko, and A. Kiverin, *Fire* **6**, 239 (2023).
<https://doi.org/10.3390/fire6060239>
3. A. D. Kiverin, I. S. Medvedkov, and I. S. Yakovenko, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 1075 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060057>
4. V. F. Nikitin, E. V. Mikhalkchenko, L. I. Stamov, V. V. Tyurenkova, and N. N. Smirnov, *Acta Astronautica* **213**, 156 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.08.036>
5. N. N. Smirnov, V. V. Azatyan, V. F. Nikitin et al., *Intern. J. Hydrogen Energy B* **49**, 1315 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.085>
6. N. N. Smirnov, V. F. Nikitin, E. V. Mikhalkchenko, L. I. Stamov, V. V. Tyurenkova, *Intern. J. Hydrogen Energy B* **49**, 495 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.184>
7. P. Saxena, and F. A. Williams, *Combust. Flame* **145**, 316 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.10.004>
8. A. A. Konnov, *Combust. Flame* **152** (4), 507 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.024>
9. Z. Hong, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, *Combust. Flame* **158** (4), 633 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.10.002>
10. A. Keromnes, W.K. Metcalfe, K.A. Heufer et al., *Combust. Flame* **160**, 995 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>
11. A. Schönborn, P. Sayad, A.A. Konnov, and J. Klingmann J., *Intern. J. Hydrogen Energy* **39** (23), 12166 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.157>
12. H. Hashemi, J. M. Christensen, S. Gersen, and P. Glarborg, *Proc. Combust. Inst.* **35**, 553 (2015).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.101>
13. G. P. Smith, Y. Tao, and H. Wang, *Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1)* (2016).
<https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/download.html>
14. P. A. Vlasov, V. N. Smirnov, and A. M. Tereza, *Russ. J. Phys. Chem. B* **10** (3), 456 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116030283>
15. S. Jin, B. Shu, X. He, R. Fernandes, and L. Li, *Fuel* **303**, 121291 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121291>
16. Y. Zhang, J. Fu, M. Xie, and J. Liu, *Intern. J. Hydrogen Energy*, **46** (7) 5799 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.083>
17. A. M. Tereza, G. L. Agafonov, E. K. Anderzhanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 686 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040297>
18. C. Olm, I. G. Zsély, R. Pálvölgyi, et al., *Combust. Flame* **161** (9), 2219 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.006>
19. A.A. Konnov, *Combust. Flame* **203**, 14 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.032>
20. T. Weydahl, M. Poyyapakkam, M. Seljeskog, and N.E.L. Haugen, *Intern. J. Hydrogen Energy* **36** (18), 12025 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.063>
21. O. V. Skrebkov, S. S. Kostenko, and A. L. Smirnov, *Intern. J. Hydrogen Energy* **45**, 3251 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.168>
22. N.M. Kuznetsov, *The Kinetics of Monomolecular Reactions* (Nauka, Moscow 1982) [in Russian]
23. D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** (3), 757 (2005).
<https://doi.org/10.1063/1.1748524>
24. A. L. Sánchez, and F. A. Williams, *Progr. Energy Combust. Sci.* **41**, 1 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2013.10.002>

25. A. M. Tereza, G. L. Agafonov, E. K. Anderzhanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (2), 425 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020173>
26. E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, et al., *Progr. Energy Combust. Sci.* **38** (4), 468 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.004>
27. P. A. Vlasov, N. M. Kusnetsov, Y. P. Petrov and S. V. Turetskii, *Proc. 24th ICDERS*, Paper 153 (2013).
<http://www.icders.org/ICDERS2013/abstracts/ICDERS2013-0153.pdf>
28. CHEMKIN-Pro, Reaction Design, San Diego, 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1, 2011.
29. J. Grune, K. Sempert, H. Haberstroh, M. Kuznetsov, and T. Jordan, *J. Loss Prevent. Proc. Industries* **26**, 317 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2013.09.008>

УДК 621.762

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ДЕЙТЕРИЙ–ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1–2 АТМ

© 2024 г. К. Я. Трошин^{1, *}, Н. М. Рубцов², В. И. Черныш², Г. И. Цветков², И. О. Шамшин¹,
Ю. А. Измайлова³, А. П. Калинин⁴, А. А. Леонтьев³, А. И. Родионов^{1,3}

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

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

³АО “Научно-технический центр “Реагент”, Москва, Россия

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

*E-mail: troshin@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023;
после доработки 08.12.2023;
принята в печать 20.12.2023

Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий–воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С с использованием гиперспектрометров, работающих в диапазоне длин волн 400–1650 нм, и высокоскоростной киносъемки. Показано, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий–воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%, а при его содержании менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки. При одних и тех же условиях положение первичного очага воспламенения на поверхности катализатора изменяется. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения над поверхностью родия смеси D₂–воздух заметно ниже, чем нижний предел воспламенения смеси H₂–воздух. Таким образом, D₂ более горюч, чем H₂ над поверхностью Rh при давлении выше 1 атм. Пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С, хотя скорости пламени в смесях водород–воздух и температура пламени в этих смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий–воздух. Природа обнаруженного кинетического “обратного изотопного эффекта” определяется высокой активностью дейтерида родия по отношению к реакции окисления дейтерия.

Ключевые слова: воспламенение, предел каталитического воспламенения, дейтерий, воздух, кинетический “обратный изотопный эффект”, гиперспектрометр, скоростная съемка.

DOI: 10.31857/S0207401X24070086

ВВЕДЕНИЕ

Сравнение закономерностей каталитического воспламенения двух наиболее легких изотопов водорода (протия и дейтерия) в кислороде и воздухе представляет значительный интерес для установления природы химических процессов, происходящих с участием, казалось бы, простейших видов топлива. В связи с этим актуально исследование химических свойств изотопов, растворенных в родии и палладии, а именно установление влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на горение водорода и дейтерия.

Известно, что водород и дейтерий образуют с палладием и родием бинарные интерметалли-

ческие гидриды/дейтерида. В отличие от многих известных гидридов металлов происходит очень незначительная макроскопическая деформация решетки палладия, и, в частности, поэтому механические свойства гидрида очень похожи на свойства чистого металла. Активные исследования системы гидрид/дейтерид палладия проводятся уже почти 150 лет. По изучению этой системы были опубликованы многочисленные обзоры литературы (см. работу [1] и цитируемые в ней ссылки). В 1957 г. были зарегистрированы первые дифракционные картины решеток β-PdH и β-PdD [2]. В работе [3] наблюдали “обратный изотопный эффект”, при котором более тяжелые изотопы

водорода имеют более высокую критическую температуру, при которой исчезают различия между жидкостью и паром, по сравнению с легкими. Аналогичный “обратный изотопный эффект” можно обнаружить для скоростей диффузии изотопов водорода через решетку палладия. При низких температурах изотопы водорода проявляют “обратный изотопный эффект”: более тяжелые изотопы диффундируют быстрее, чем их более легкие аналоги. В работе [4] показано, что при суммарных давлениях ниже 200 Торр температура каталитического воспламенения над поверхностью родия смеси $2D_2 + O_2$ достигает 100 °С, при этом для смеси $2H_2 + O_2$ эта температура не может быть ниже 200 °С, т.е. D_2 более активно воспламеняется над Rh (и Pd), чем H_2 . Из сказанного следует, что корректнее говорить о воспламенении водорода над гидридами/дейтеридами благородных металлов. Полученные результаты указывают на обнаружение в работе [4] “кинетического обратного изотопного эффекта”, который влияет на реакционную способность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd. Укажем, что выявленная закономерность не связана с объемным воспламенением газа, поскольку константа скорости разветвления цепей при воспламенении смеси $D_2 + O_2$ ($D + O_2 \rightarrow OD + O$; $k = 9 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T)$, см³/молекула · с) меньше, чем при воспламенении смеси $H_2 + O_2$ ($H + O_2 \rightarrow OH + O$; $k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-8450/T)$, см³/молекула · с) [5].

Природа “обратного изотопного эффекта” достоверно не установлена и активно обсуждается в литературе [3]. В этом контексте любопытно отметить существование весьма скандальной проблемы “холодного ядерного синтеза”, поднятой в работе [6], где представлена возможность такого синтеза при комнатной температуре при электролизе раствора электролита LiOD/D₂O на Pd-катоде. В статье [7], опубликованной в журнале Nature 30 лет спустя, кратко излагается суть проблемы и описаны попытки, которые так и не привели к каким-либо доказательствам этого эффекта. Тем не менее продуктом этих исследований стало получение новых представлений о гидридах металлов и низкоэнергетических ядерных реакциях [7].

Следует также отметить, что имеется информация лишь о нескольких работах, посвященных горению водорода и некоторых углеводородных топлив над чистыми благородными металлами, не

нанесенными на какие-либо подложки [8–10]. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о закономерностях каталитического воспламенения дейтерия в воздухе или кислороде при общем давлении выше 200 Торр.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию горения дейтерия над поверхностью Rh, нанесенного на Pd при общем давлении 1–2 атм и начальной температуре в диапазоне 20–250 °С, с целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностью металлического родия от температуры и выявления определяющих факторов воспламенения дейтерия над каталитической поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с газовыми смесями, состоящими из 8–20% D_2 –воздух, над поверхностью металлического Rh при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оснащенный съемными крышками и оптическим окном из лейкосапфира в одном из фланцев [4]. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью высокоскоростной камеры PHANTOM с разрешением до 10 000 кадров/с, чувствительной в спектральном диапазоне 420–740 нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [4]. Воспламенение и распространение пламени регистрировали двумя оптическими 4D-спектрометрами (гиперспектрометрами), чувствительными в спектральных областях 400–1000 нм (ВИД-ИКЗ) и 900–1700 нм (БИК) [11–13]. 4D-Спектрометр измеряет интенсивность излучения света вдоль вертикальной узкой полосы на тестируемом объекте (пространственная координата x) для диапазона длин волн λ с помощью двумерной матрицы, а временная координата t соответствует последовательности регистрируемых спектров.

Регистрация процесса горения с помощью гиперспектрометров описана в работах [10, 11]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций исполь-

зовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска и воспламенения газа регистрировали с помощью емкостного датчика давления. Реактор использовали для исследования термического/каталитического воспламенения над материалом Rh/Pd, который изготовили путем электрохимического осаждения слоя Rh толщиной 15 мкм на палладиевую проволоку толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм. Палладий был выбран потому, что его коэффициент теплового расширения наиболее близок к коэффициенту теплового расширения Rh и Ru [4], поскольку цельная родиевая проволока достаточно дорогая. Проволоку Rh/Pd использовали как для воспламенения газовой смеси, так и для измерения температуры проволоки в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний и нижний пределы каталитического воспламенения (ВПКВ и НПКВ) определяли как среднее при данном давлении значение двух крайних температур вне и внутри области воспламенения.

а) ВПКВ определяли при подходе “снизу вверх” по температуре: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре воспламенение имело место при прочих равных условиях; температуру повышали с шагом в 10° до тех пор, пока не происходило воспламенения над каталитической проволокой;

б) НПКВ определяли при подходе “сверху вниз”: при более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой температуре воспламенение отсутствовало; температуру снижали с шагом в 10° . Очевидно, что предельное значение воспламенения, измеренное над проволокой, над которой ранее не было воспламенений (ВПКВ), выше, чем значение НПКВ.

Каждое значение предела каталитического воспламенения на приведенных ниже графиках, является средним арифметическим из шести экспериментальных значений. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме — с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий–воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки докрасна в течение 5 мин.

Зависимости ВПКВ от содержания D_2 (светлые кружки) и НПКВ (темные кружки) от содержания H_2 [14] над Rh/Pd-проволокой при $P_0 = 1.75$ атм представлены на рис. 1. Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси D_2 –воздух Rh/Pd-проволоку выдерживали в реакторе, содержащем 500 Торр D_2 , в течение 2 ч. Как видно из рис. 1, ВПКВ смесей D_2 –воздух над родием заметно ниже, чем НПКВ смеси H_2 –воздух над Rh; таким образом, D_2 активнее воспламеняется над Rh, чем H_2 , не только при низких давлениях [4], но и при давлении выше 1 атм. Пределы каталитического воспламенения ниже $20^\circ C$ не могут быть измерены с помощью используемой установки. Это согласуется с результатами работы [4].

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смесей 12–20% D_2 + воздух над Rh/Pd-проволокой с использованием камеры PHANTOM (600 кадров/с, разрешение — 2 Мпк) показали,

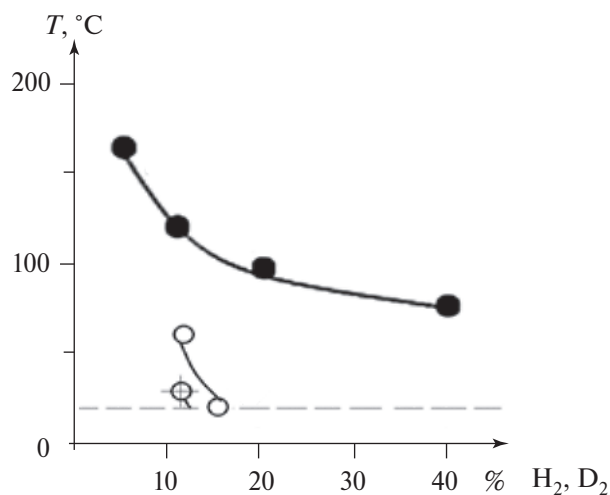


Рис. 1. Экспериментальные зависимости температур ВПКВ и НПКВ над Rh/Pd-проволокой от содержания D_2 в смеси (кружки). Перечеркнутый кружок обозначает температуру НПКВ, заполненные кружки указывают на температуры НПКВ смеси H_2 –воздух над Rh/Pd-проволокой [4, 12], штриховая линия соответствует $20^\circ C$.

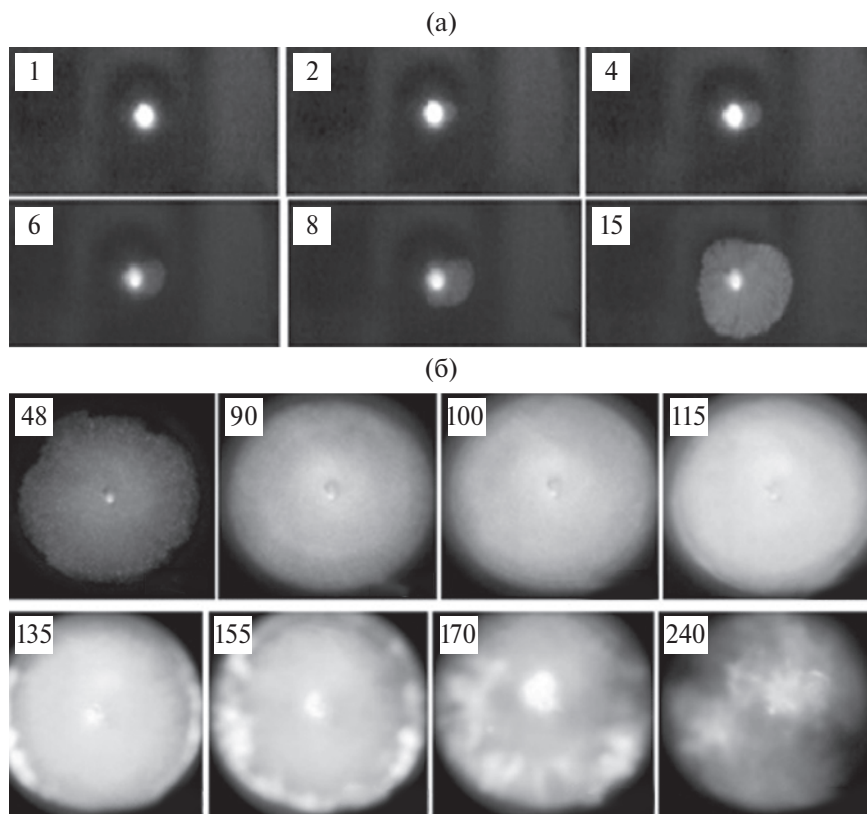


Рис. 2. *а* – Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси 15% D_2 + воздух над Rh/Pd-проволокой (600 кадров/с, $T_0 = 50^\circ C$, $P_0 = 1.75$ атм). Первый кадр соответствует моменту возникновения первичного очага возгорания. *б* – Высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 15% D_2 + воздух над Rh/Pd-проволокой (1200 кадров/с, $T_0 = 50^\circ C$, $P_0 = 1.75$ атм).

что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности каталитической проволоки через $1.6 \cdot 10^{-3}$ с (первый кадр на рис. 2*а*). В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение первичного центра изменяется. Следует отметить, что высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 12% D_2 + воздух над Rh/Pd-проволокой (1200 кадров/с; разрешение – 2 Мпк) показывает движение газа к центру реактора после касания стенок последнего. На это указывает движение к центру реактора твердых частиц, оторванных от стенок (кадры 135–170), означающее сжатие продуктов реакции (эффект Махе [15]).

На рис. 3*а, б* представлены типичные результаты одновременной регистрации изменений давления и средней температуры (температуру оценивали по измерениям сопротивления Rh/Pd-проволоки) при воспламенении смеси 20% D_2 + воздух при $63^\circ C$ и смеси 17% D_2 + воздух при температуре $24^\circ C$. Согласно рис. 3*а, в*, общее давление в реакторе достигает требуемого давле-

ния перед воспламенением; т.е. воспламенение происходит после того, как давление газа установилось. Поскольку каталитическая проволока нагревается неравномерно из-за локальности первичных центров воспламенения и отвода тепла в местах пайки, зависимость сопротивления от времени запаздывает по сравнению с временной зависимостью давления. Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Заметим, что температурные кривые имеют два максимума перед воспламенением. Это означает, что первичные центры воспламенения на поверхности активируются последовательно до тех пор, пока воспламенение не произойдет на наиболее активном участке поверхности. Температуру проволоки калибровали путем изменения температуры реактора, в котором находилась каталитическая проволока. Из сказанного следует, что температура, измеренная с помощью проволоки, является нижним пределом реальной температуры первичного очага каталитического воспламенения.

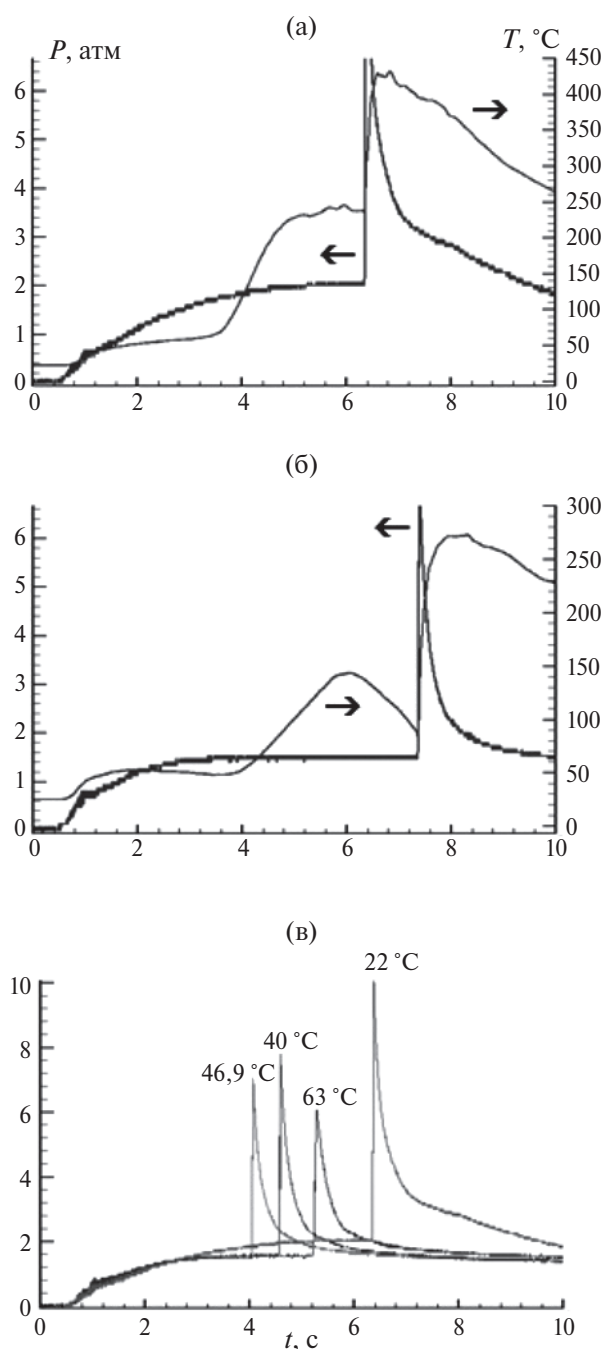


Рис. 3. Одновременная регистрация изменений давления и средней температуры Rh/Pd-проволоки во время воспламенения: *а* – смесь 20% D₂ + воздух ($T_0 = 63$ °C, $P_0 = 1.8$ атм); *б* – смесь 17% D₂ + воздух ($T_0 = 24$ °C, $P_0 = 1.5$ атм). *в* – Изменение давления во время воспламенения смеси 20% D₂ + воздух при разных температурах, $P = 1.8$ атм.

Зависимости сопротивления Rh/Pd-проволоки от времени при воспламенении смесей 20% D₂ + воздух показаны на рис. 3а. Эти зависимости соответствуют последовательным значениям температуры ниже ВПКВ. Как видно из рис. 3в, периоды задержки воспламенения сначала уменьша-

ются с понижением температуры, но затем их значения увеличиваются до тех пор, пока не достигается НПКВ. Таким образом, мы наблюдаем явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК), сходное с эффектом, известным из литературы [14]. В нашем случае обнаруженное нами явление ОТК имеет очевидное объяснение. Оно вызвано изменениями в состоянии поверхности Rh.

Оценим разогрев при каталитическом воспламенении смеси 17% D₂ + воздух. В этом случае использование значений температуры, полученных из измерения сопротивления нагретой проволоки, не подходит, так как эти измерения соответствуют средней температуре проволоки, но не газа. Поэтому используем осциллограмму давления, представленную на рис. 3б. Горение происходит в замкнутом объеме. Давление, возникшее при воспламенении, оценивается по формуле $P_{ign}/P_0 = T_{ign} n_{in}/T_0 n_{prod}$, или $6.6/1.5 = T_{ign} \cdot 2.88/3.2 \cdot 2 \cdot 3.38$, где P_0 – начальное давление горючей смеси, атм; T_0 – начальная температура горючей смеси, К; P_{ign} – давление воспламенения, атм; T_{ign} – температура воспламенения, К; n_{in} – количество молей смеси перед воспламенением; n_{prod} – количество молей сгорания продуктов после воспламенения. Из этой формулы находим, что температура T_{ign} составляет 1660 К. Это верхний предел оценки, поскольку фактическое воспламенение не происходит одновременно по всему объему, и потери при распространении пламени не учитываются.

Эта оценка может быть уточнена с использованием данных, полученных в результате спектроскопических измерений. На рис. 4а, б представлено сравнение спектров излучения воспламенения водорода [16, 17] и дейтерия, зарегистрированных в одном и том же реакторе гиперспектрометрическим методом в диапазонах длин волн 400–1000 нм (рис. 4а) и 900–1700 нм (рис. 4б) вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна реактора. Выше мы указали, что излучение атомов Na вызвано их тепловым возбуждением [18], которое происходит при температуре пламени не ниже 1200 °C [19]. Эти спектры содержат линии атомов щелочных металлов – натрия (581 нм) и калия (755 нм), характерные для всех горячих пламени [15]. Как видно из рис. 4а, интенсивность излучения Na в пламени, содержащем смесь 17% D₂ + воздух, очень низкая. Это означает, что температура пламени в этой

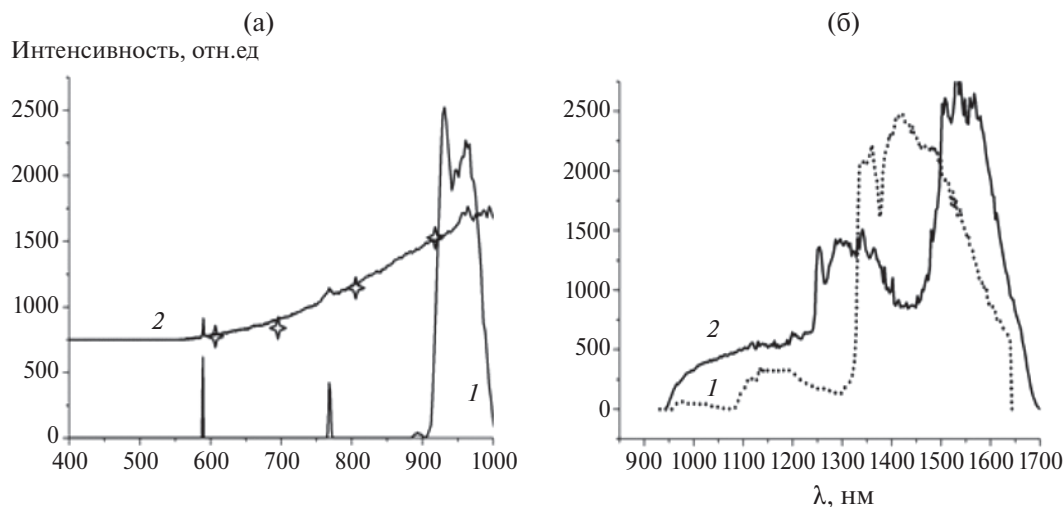


Рис. 4. Спектры излучения пламени смеси H_2/D_2 –воздух: *a* – на длине волны 400–1000 нм; 1 – 40% H_2 + воздух, 2 – 17% D_2 + воздух, звездочки – расчеты по формуле Планка [20]; *б* – 900–1650 нм; 1 – 20% H_2 + воздух, 2 – 17% D_2 + воздух.

смеси ниже, чем в водородном пламени, но не намного выше 1200 К. На рис. 4*a* показаны спектральная кривая 2 и расчет по формуле Планка [20], представленный звездочками, для 1600 К. Таким образом, значение температуры пламени, равное 1600 К, является удовлетворительной оценкой.

Из рис. 4*б* следует, что спектры NIR, измеренные гиперспектрометром БИК в диапазоне $\lambda = 900$ –1700 нм, содержат полосы воды (для горения водорода) и тяжелой воды (для горения дейтерия) в диапазоне $\lambda = 1300$ –1650 нм. Например, длины волн полос, принадлежащих колебаниям $av_1 + bv_3 + b = 2$ (v_1 – симметричное растяжение, v_3 – асимметричное растяжение), удовлетворительно согласуются с их литературными значениями [21]: (D_2O – 6390 cm^{-1} или 1.565 мкм; H_2O – 6900 cm^{-1} или 1.45 мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием гиперспектрометрии в интервале $\lambda = 400$ –1700 нм и высокоскоростной цветной киносъемки выявлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий–воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С. Установлено, что при содержании дейтерия более 12% имеет место каталитическое воспламенение смесей дейтерий–воздух; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только разогрев каталитической проволоки.

Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси D_2 –воздух над родием заметно ниже, чем нижний предел смеси H_2 –воздух над поверхностью родия; пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С. Высокая активность катализатора дейтерида родия, образующегося при растворении дейтерия в родии, является причиной обнаруженного кинетического “обратного изотопного эффекта”.

В части изучения горения над поверхностью металлического родия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания (тема АААА-А17-117011910011-09) и в рамках госзадания Института структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук. В части изучения горения смесей дейтерий–воздух – в рамках госзадания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (тема 1.4.1.5) и Института структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (тема № АААА-А19-119010990034-5). В части изучения горения методом 4D-спектроскопии работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы № 122040500060-4 и № 123021700057-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jewell L., Davis B. // Appl. Catal., A. 2006. V. 310. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.012>

2. *Worsham J.E., Wilkinson M.K., Shull C.G.* // *Chem. Solids*. 1957. V. 3. P. 303.
3. *Chen H., Liu F.-S.* // *Phys. Lett. A*. 1989. V. 137. P. 485.
4. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya.* // *Combust. and Flame*. 2020. V. 218. P. 179.
5. *Wesley F.* Table of recommended rate constants occurring in combustion. Washington, D.C.: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1980.
6. *Fleischmann M., Pons S.* // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989. V. 261. P. 301.
7. *Berlinguette C.P., Chiang Y.M., Munday J.N. et al.* // *Nature*. 2019. V. 570. P. 45.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1256-6>
8. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Dordrecht: Springer, 2001.
9. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. С. 74.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22080131>
10. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 3. С. 79.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030184>
11. *Родионов И.Д., Родионов А.И., Ведешин Л.А. и др.* // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2014. Т. 50. № 6. С. 989.
<https://doi.org/10.1134/S0001433814090175>
12. *Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я.* // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2009. Т. 8.
<http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/>
13. *Калинин А.П., Трошин К.Я., Орлов А.Г., Родионов А.И.* // *Датчики и системы*. 2008. № 12. С. 19.
14. *Rubtsov N.M., Troshin K.Ya., Alymov M.I.* // *Catalytic Ignition of Hydrogen and Hydrogen–Hydrocarbon Blends Over Noble Metals*. Cham: Springer, 2023. P. 153.
15. *Chalet D., Mahe A., Migaud J., Hetet J.-F.* // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. P. 2988.
16. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X220101629>
17. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 74.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23080125>
18. *Lewis B., von Elbe G.* Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York, London: Academic Press, 1987.
19. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Т. 1. Качественный анализ. М.: Химия, 1970.
https://www.spectralcalc.com/blackbody_calculator/blackbody.php
20. *Wang M., An H., Cai W., Shao X.* // *Chemosensors*. 2023. V. 11. P. 37.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010037>

CATALYTIC IGNITION OF DEUTERIUM–AIR MIXTURES OVER A METALLIC RHODIUM SURFACE AT PRESSURES OF 1–2 ATM

K. Ya. Troshin^{1*}, N. M. Rubtsov², V. I. Chernysh², G. I. Tsvetkov², I. O. Shamshin¹,
Yu. A. Izmaylova³, A. P. Kalinin⁴, A. A. Leont'ev³, A. I. Rodionov^{1,3}

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

²*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

³*Scientific and Technical Center "Reagent", Moscow, Russia*

⁴*Ishlinsky Institute for Problems of Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: troshin@center.chph.ras.ru

The regularities of catalytic ignition of deuterium–air mixtures above the surface of metallic rhodium at pressures of 1–2 atm and temperatures of 20–250 °C using hyperspectrometers in the range of 400–1650 nm and high-speed filming have been established. It is established that the catalytic ignition of deuterium–air mixtures in the studied temperature range is observed at a deuterium content of more than 12%; and at a deuterium content of less than 12%, only intense heating of the catalytic wire is observed. It is shown that the initial ignition source occurs on the surface of the reactor. In subsequent experiments, under the same conditions, the location of the original center changes. It has been found that the upper limit of the catalytic ignition above the D₂–air mixture is noticeably lower than the lower ignition limit of the H₂–air mixture. Thus, D₂ is more combustible than H₂ over the surface of Rh at a pressure above 1 atm. The limits of catalytic ignition are even lower than 20 °C, although the flame velocity in hydrogen–air mixtures and the flame temperature in these mixtures of the same composition are much higher than those of deuterium–air mixtures. The nature of the detected kinetic inverse isotope effect is probably determined by the high level of activity of rhodium deuteride in relation to the deuterium oxidation reaction.

Keywords: catalytic ignition limit, deuterium, air, kinetic reverse isotope effect, hyperspectrometer, high-speed shooting.

REFERENCES

1. L. Jewell, B. Davis, *Applied Catalysis A: General* **310**, 1 (2006).
2. J. E. Worsham, M. K. Wilkinson, C. G. Shull, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3**, 303 (1957).
3. H. Chen, F.-S. Liu, *Physics Letters A*, **137**, 485 (1989).
4. N. M. Rubtsov, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, K. Ya. Troshin, *Combust. Flame*, **218**, 179 (2020).
5. F. Wesley, *Table of recommended rate constants occurring in combustion*. National bureau of standards, Washington DC, 1980.
6. M. Fleischmann, and S. Pons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **261**, 301 (1989).
7. C.P. Berlinguette, Y.M. Chiang, J.N. Munday et al., *Nature* **570**, 45 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1256-6>
8. A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*, Springer Science & Business Media, 2001.
9. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**, 693. (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040303>
10. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov, V. I. et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **17**, 979. (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040310>
11. I. D. Rodionov, A. I. Rodionov, L. A. Vedeshin et al., *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics*, **50**, 989 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S0001433814090175>
12. A.P. Kalinin, A.G. Orlov, A.I. Rodionov, K.Ya Troshin // *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*. 2009. V. 8.
<http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/>
13. A.P. Kalinin, K.Ya. Troshin, A.G. Orlov, A.I. Rodionov // *Sensors and systems*, **12**, 19 (2008).
14. N.M. Rubtsov, K.Ya. Troshin, M.I. Alymov, *Catalytic ignition of hydrogen and hydrogen-hydrocarbon blends over noble metals*, Springer International Publishing, 2023.
15. D. Chalet, A. Mahe, J. Migaud and J.-F. Hetet, *Applied Energy* **88**, 2988 (2011).
16. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16**, 39, (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312201016X>
17. K. Ya. Troshin, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov et al., *Russian Journal of Physical Chemistry. B* **17**, 979, (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040310>
18. B. Lewis, and G. von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, Academic, New York, London, 1987.
19. A.P. Kreshkov, *The grounds of analytical chemistry. V. 1. Theoretical grounds. Qualitative analysis*, Moscow, Chemistry, 1970 (in Russian). High-resolution spectral modeling.
https://www.spectralcalc.com/blackbody_calculator/blackbody.php
20. M. Wang, H. An, W. Cai, X. Shao, *Chemosensors*, **11**, 37 (2023).
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010037>

УДК 662.61

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ УГЛЕЙ

© 2024 г. Ю. Ю. Цветкова*, В. М. Кислов, Е. Н. Пилипенко,
М. В. Салганская, М. В. Цветков

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

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

Поступила в редакцию 17.10.2023;

после доработки 07.12.2023;

принята в печать 20.12.2023

Проведено исследование нейтрализации соединений серы при фильтрационном горении модельных составов шихты, содержащих сульфид железа или сульфат меди, путем добавления мрамора (CaCO_3). Экспериментально показано, что при горении модельных составов шихты с добавками как сульфида железа, так и сульфата меди замена химически инертного сапфира на мрамор приводит к снижению температуры горения примерно на 150–200 °С. При этом содержание в газообразных продуктах CO_2 повышается, а концентрации CO и H_2 снижаются. Наибольший эффект по поглощению серосодержащих веществ при добавлении мрамора показали эксперименты, в которых сера присутствовала в топливе в сульфидной форме: добавление 50% мрамора позволила уловить 72% от исходного содержания серы, а для составов с 90% мрамора в шихте — 85%. Поглощение соединений серы, образующихся при горении модельных составов шихты с сульфатом меди, происходит значительно хуже. При содержании мрамора в шихте 50% и 85% серосодержащие соединения поглощаются только на 19% и 24% соответственно.

Ключевые слова: газификация угля, серосодержащие газы, нейтрализация, мрамор, фильтрационное горение.

DOI: 10.31857/S0207401X24070097

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время примерно 1/4 от общего объема первичных источников энергии приходится на уголь, который является сравнительно недорогим сырьем в условиях растущих цен на нефть и природный газ [1, 2]. Сжигание ископаемого твердого и жидкого топлива сопровождается выделением сернистого, углекислого и угарного газов, а также оксидов азота, пыли, сажи и других загрязняющих веществ [3–5]. При сжигании углей сера, содержащаяся в нем, превращается в токсичные серосодержащие газы (диоксид серы, сероводород и серооксид), выбросы которых признаны одними из самых распространенных экологических проблем [6, 7].

Сера присутствует в угле в виде неорганических и органических соединений. Высокосернистый уголь обычно содержит дисульфид железа (FeS_2 , пирит) в качестве основного серосодержащего минерала. Кроме пирита, в углях имеются и дру-

гие сульфиды: халькопирит (CuFeS_2) и марказит (полисульфид железа, FeS_2). Вторым классом соединений, определяющим содержание серы в углях, являются сульфаты. Сульфатная сера находится в основном в виде CaSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SO_4 , в меньших количествах встречаются FeSO_4 и CuSO_4 [8]. В среднем сульфаты составляют примерно 10–12% от общего содержания серы в угле. Содержание сульфатной серы значительно повышается при выветривании и сильном окислении углей [9]. Органическая сера либо связана в гетероциклические структуры (например, тиофен, арилсульфид и другие), либо входит в состав некоторых функциональных групп (меркаптан, алифатический сульфид и другие) [10].

Для улучшения экологических показателей дымового газа при сжигании угля необходимо найти способы дополнительного снижения выбросов серосодержащих газов [11]. Частично снизить количество выбросов кислых газов возможно

с помощью дорогостоящих систем очистки дымовых газов [12]. Перевод соединений серы из газовой фазы в твердый остаток горения — перспективный и относительно дешевый способ сокращения выбросов серосодержащих газов при сжигании угля [13, 14].

Известны различные способы нейтрализации газообразных соединений серы, выделяющихся при горении и газификации углей [15, 16]. Одним из таких способов является исследуемый в ФИЦ ПХФ и МХ РАН процесс фильтрационного горения, согласно которому на стадии газификации в шихту добавляют кальцийсодержащие сорбенты для поглощения кислых газов [17, 18]. Сорбенты на основе кальция являются хорошо известными и широко используемыми сорбентами для удаления H_2S и SO_2 из дымовых газов благодаря их широкой доступности, низкой цене и высокой эффективности [19, 20].

Фильтрационное горение является многостадийным процессом, который включает в себя стадии сушки, пиролиза топлива, горения коксового остатка и охлаждения зольного остатка [21]. В зависимости от отношения теплостойкостей встречных потоков газовой и твердой фаз, проходящих через фронт горения, может сформироваться тепловая структура волны горения двух различных видов: “нормальная”, характеризующаяся ведущим положением зоны горения, за которым следует широкая высокотемпературная зона (reaction leading wave structures), и “инверсная”, в которой зона горения существенно отстает от зон нагрева и пиролиза твердого топлива (reaction trailing wave structures) [22]. Вид структуры волны горения определяет не только температурный режим и протяженность характерных зон волны горения по длине реактора, но и во многом влияет на характер протекающих в них химических реакций, влияющих на нейтрализацию серосодержащих газов [23, 24].

Цель работы — экспериментальное исследование закономерностей поглощения серосодержащих газов кальцийсодержащим сорбентом (мрамором) при фильтрационном горении модельных серосодержащих составов шихты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовано фильтрационное горение составов шихты, состоящих из смеси частиц древесного

угля (ГОСТ 7657–84), серосодержащей добавки и твердого негорючего материала. В качестве серосодержащих добавок были выбраны содержащиеся в углях типичные классы соединений серы: сульфиды (сульфид железа (II), FeS , CAS 1317-37-9) и сульфаты (пентагидрат сульфата меди, $CuSO_4 \times 5H_2O$, ГОСТ 4165-78, класс чистоты — “ч”). Рассматриваемые составы моделируют горение коксового остатка углей, содержащего различные формы соединений серы. Исходный сульфид железа дробили и добавляли полученные частицы FeS непосредственно в шихту. Сульфат меди растворяли в дистиллированной воде и полученным раствором пропитывали древесный уголь. Древесный уголь перед смешиванием с сульфидом железа или перед пропиткой сульфатом меди сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Пропитанный сульфатом меди уголь сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 260 °С для удаления кристаллогидратной воды из соли.

Анализ твердых материалов проводили в АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН методом сжигания в потоке кислорода с использованием элементного CHNS/O-анализатора Vario MICRO cube производства компании Elementar (Germany) и сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа LEO SUPRA 25 производства компании Carl Zeiss (Germany).

Составы древесного угля в исходном виде и после пропитки приведены в табл. 1. Количество кислорода в исходном древесном угле и количество кислорода с золой в угле, пропитанном сульфатом меди, определяли по разнице между 100% и суммой количеств углерода, водорода, серы и азота.

Зола, образующаяся при сгорании исходного древесного угля (в пересчете на оксиды, мас.%), состояла из: Al_2O_3 — 3.6%, SiO_2 — 7.2%, Fe_2O_3 — 4.3%, CaO — 54.3%, Na_2O — 3.0%, K_2O — 15.2%, MgO — 7.1%, P_2O_5 — 3.4%, остальное — 1.9%. Отметим, что в реальности в зольном остатке оксиды могут находиться не в чистом виде, а в виде более сложных соединений.

Негорючим материалом служили частицы химически инертного технического сапфира (ГОСТ 22029-76) или способного вступать в реакции с содержащейся в шихте серой мрамора (ГОСТ 16426-81). Технический сапфир представлял собой химически чистый Al_2O_3 . Плотность материала

Таблица 1. Элементный состав и зольность исходного и высушенного после пропитки раствором CuSO_4 древесных углей

Вид древесного угля	C	H	N	S	O	Зола
Исходный	88.0	1.0	0.3	0	10.0	0.7
Пропитанный CuSO_4	62.0	1.3	0.3	5.0	31.4	

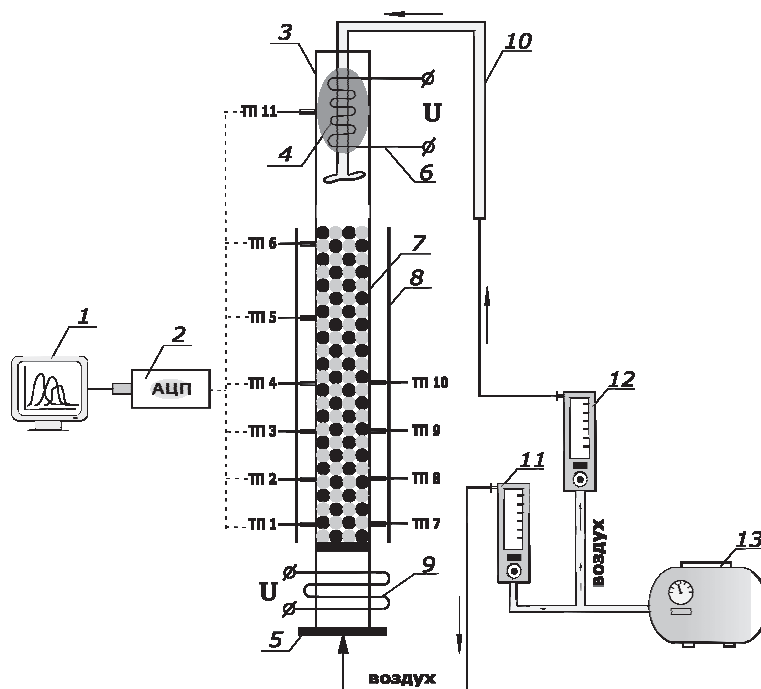


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – компьютер для регистрации показаний температуры; 2 – АЦП; 3 – дожигатель продуктов газификации; 4 – горючие продукты газификации; 5 – нижний фланец; 6 – электроспираль воспламенения продуктов газа; 7 – реактор; 8 – теплоотражающий экран; 9 – инициатор с нагревающей спиралью; 10 – воздуховод дожигателя; 11, 12 – расходомеры; 13 – компрессор для подачи воздуха.; ТП 1–ТП 11 – термопары.

составляла $4 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная теплоемкость – $0.76 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$. Анализ мрамора показал, что он состоит из CaCO_3 и иных посторонних включений не имеет. Плотность материала составляла $2.3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная теплоемкость – $0.84 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$. Размер частиц всех используемых материалов составлял 2–5 мм. Состав смесей соответствовал формированию двух характерных тепловых режимов фильтрационного горения: “нормальной” и “инверсной” структурам волн горения.

Добавление в шихту как сапфира, так и мрамора влияет на теплофизические характеристики волны фильтрационного горения, но сапфир не вступает в химические реакции, тогда как мрамор не только участвует в теплообмене, но и разлагается с поглощением тепла и выделением CO_2 , а также поглощает серосодержащие соединения, содержащиеся в шихте. Сопоставление результа-

тов, полученных при горении составов с инертной и активной добавкой, позволяет разделить влияние температурного и химического факторов на степень перехода серы в твердые продукты горения, т. е. выявить эффективность поглощения серы мрамором.

Причина выбора мрамора в качестве хемосорбирующей добавки заключается в том, что в исследованиях [16, 17] было обнаружено, что он наименее реакционноспособен по сравнению с другими используемыми поглотителями кислых газов на основе кальция. В результате полученные данные помогут оценить минимальный уровень эффективности поглощения серосодержащих газов независимо от масштаба используемой экспериментальной установки, что позволит не завышать величину эффективности поглощения серы этим методом.

Экспериментальные методы, методики и образцы для исследований

Эксперименты по исследованию поглощения серосодержащих соединений с помощью добавок кальцийсодержащих сорбентов в режимах фильтрационного горения проводили в цилиндрическом лабораторном кварцевом реакторе 7 диаметром 45 мм (рис. 1). Расположенный вертикально реактор имел ряд хромель-алюмелевых термопар, позволяющих регистрировать температуру в пяти сечениях реактора. Измерение температуры проводили у внутренней стенки реактора. Для уменьшения боковых теплотерь реактор был защищен теплоотражающим экраном 8.

В нижнюю часть реактора загружали частицы сапфира (Al_2O_3) размером 2–5 мм, поверх которых засыпали небольшое количество легковоспламеняющейся смеси из древесных опилок и древесного угля (инициирующий состав). Затем небольшими порциями загружали модельные смеси хорошо перемешанных частиц древесного угля (с добавкой серосодержащего вещества) и негорючего материала. В зависимости от плотности загружаемого материала средняя высота смесей, соответствующих формированию “нормальной” структуры волны горения, составляла 38 см, а для смесей с “инверсной” структурой волны горения – 45 см. Для предотвращения выноса газовым потоком верхних частей шихты поверх нее засыпали слой инертного материала (сапфира) высотой 5–10 см.

После прогрева нижней части реактора с электроспиралью 9 (рис. 1), в него начинали подавать воздух, что приводило к формированию волны горения, распространяющейся снизу вверх. Удельный расход воздуха в реактор в ходе эксперимента поддерживали постоянным и равным 0.24 л/с. Полученный продукт – газ – сжигали в дожигателе 3, для чего в него через воздуховод 10 подавали необходимое количество воздуха.

В ходе эксперимента периодически осуществляли отбор проб газообразных продуктов в проточные стеклянные ампулы. После эксперимента твердые продукты горения остывали до комнатной температуры, и их выгружали из реактора. Из твердого остатка горения извлекали частицы сапфира; затем зольный остаток (вместе с сорбентом, если он присутствовал) измельчали в ступке, взвешивали и помещали в герметичный контейнер для последующего анализа. После некоторых эк-

спериментов частицы сапфира промывали в растворе лимонной кислоты для удаления налета железосодержащего расплава.

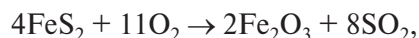
Анализ газообразных продуктов проводили с помощью хроматографа Хроматэк Кристалл-5000.2 (Россия). Содержание серы, перешедшей в газообразные продукты, определяли из массового баланса по разности между исходным содержанием серы в шихте и содержанием серы в твердых продуктах горения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

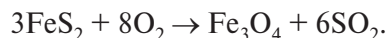
В режимах фильтрационного горения при сжигании серосодержащих топлив протекают различные реакции в зависимости от зоны реактора. В восстановительной зоне пиролиза пирит при температуре 400 °С превращается в сульфид железа с выделением сероводорода, а при температурах выше 500 °С сульфид железа восстанавливается до металлического железа:



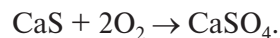
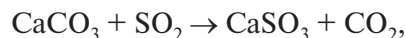
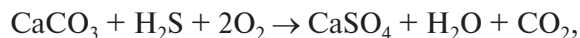
В окислительной зоне горения сульфид железа при температурах выше 550 °С полностью превращается в Fe_2O_3 и SO_2 . То есть та часть сульфида железа, которая не восстановилась в зоне пиролиза, окисляется в зоне горения. При избытке кислорода процесс описывается суммарной реакцией:



а при малом избытке или недостатке кислорода образуется смешанный оксид железа по реакции:



В зонах реактора, где образуются серосодержащие газы H_2S , SO_2 и находится мрамор, протекают следующие реакции:



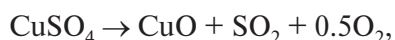
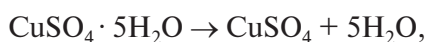
Добавление карбоната кальция также способствует восстановлению FeS при повышении температуры от 600 до 900 °С [25], что приводит к

увеличению доли серы в зольном остатке по следующей карботермической реакции:



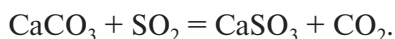
Известно, что добавление карбоната кальция термодинамически благоприятно также для реакций восстановления других подобных сульфидов металлов (например, ZnS и PbS) при температурах выше 950°C [26]. Стехиометрический избыток кальцийсодержащих сорбентов и углерода в исходных смесях увеличивает скорость и повышает степень завершения реакции.

Если сера присутствует в шихте в форме сульфатов, то они могут разлагаться в зависимости от температуры и природы металла. Например, разложение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании в окислительной и восстановительной атмосфере идет однотипно: рост температуры с 65 до 215°C постепенно приводит к удалению гидратной воды и образованию безводной соли [27]. Частичное разложение CuSO_4 с образованием CuO начинается при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, а при температуре выше 700°C процесс разложения становится интенсивным [28]:



Разложение другого часто встречающегося в составе углей минерального компонента — сульфата железа (FeSO_4) — происходит похожим образом [29].

При температуре ниже 560°C основным продуктом взаимодействия карбоната кальция с оксидом серы (IV) является CaSO_3 . Процесс идет с очень низкой скоростью и лишь до образования сернокислого кальция [30]:

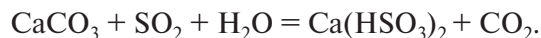


При температуре 700 – 800°C сульфит кальция нестабилен. Он экзотермически и необратимо разлагается в соответствии с реакциями [31]:

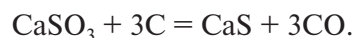


В присутствии кислорода и при температуре выше 740°C весь сульфит кальция превращается в сульфат кальция: $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4$. Данная реакция имеет первый порядок по концентрации SO_2 .

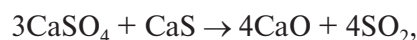
В присутствии паров воды скорость взаимодействия CaCO_3 , SO_2 и H_2O выше: конечным продуктом данной реакции является кислая соль [32]:



В восстановительной среде сульфит кальция может восстанавливаться до сульфида кальция:



Нежелательными для поглощения серосодержащих загрязнителей являются высокотемпературные процессы: взаимодействие сульфида кальция с сульфатом кальция с получением оксида кальция и диоксида серы [33], восстановление сульфата кальция углеродом [34], монооксидом углерода или водородом [35], а также высокотемпературное разложение (более 1250°C) сульфата кальция [36]:

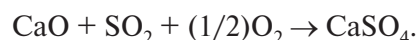


Присутствие SiO_2 при температуре выше 1100°C может приводить к взаимодействию диоксида кремния с CaSO_4 , что также снижает степень улавливания соединений серы:



С увеличением размера частиц CaSO_4 скорость его разложения значительно снижается [34].

Возможен косвенный путь нейтрализации серы кальцийсодержащими сорбентами через образование оксида кальция:



Таким образом, возможны обратимые процессы при фильтрационном горении серосодержащих топлив с кальциевыми сорбентами: нейтрализация серосодержащих газов и разложение образующихся сульфатов, сульфитов и сульфидов кальция, которые зависят от различных вышеназванных факторов.

Фильтрационное горение модельных составов, содержащих добавки сульфида железа (II)

При фильтрационном горении модельных смесей с добавкой сульфида железа (II) в качестве источника серы с уменьшением доли инертной

Таблица 2. Фильтрационное горение модельных смесей с добавкой сульфида железа (II)

Параметры	Значения параметров			
	нормальная волна		инверсная волна	
Вид негорючего материала	Сапфир (Al ₂ O ₃)	Мрамор (CaCO ₃)	Сапфир (Al ₂ O ₃)	Мрамор (CaCO ₃)
Содержание добавки FeS, %	5.5	5.5	5.5	5.5
Содержание угля, %	10	10	50	50
Содержание Al ₂ O ₃ или CaCO ₃ , %	84.5	84.5	45.5	45.5
Температура горения, °C	1086	787	977	822
Состав газообразных продуктов, об. %				
CO ₂	9.58	28.90	6.39	8.50
Ar	0.86	0.75	0.70	0.75
N ₂	70.28	61.80	57.24	61.86
CO	15.64	6.84	31.40	23.97
CH ₄	0.28	0.17	0.33	0.84
H ₂	3.36	1.54	3.95	4.07
Теплота сгорания газообразных продуктов, МДж/м ³	2.43	1.09	4.50	3.76
Доля серы, перешедшей в твердые продукты горения, %	4	85	29	72

добавки с 90 до 50% структура волны горения меняется с “нормальной” на “инверсную”, что приводит к снижению температуры горения с 1086 до 977 °C и к значительному увеличению содержания серы (с 4 до 29%) в твердых продуктах горения (табл. 2).

Поглощение серосодержащих газов во время эксперимента, проводимого без добавления кальцийсодержащих сорбентов, может объясняться наличием минеральных компонентов угля: соединений натрия, кальция и магния (см. состав золы древесного угля выше). По оценкам, выполненным на основе известных данных о составе золы, для “нормальной” структуры волны горения неорганические соединения золы (щелочного и щелочноземельного характера) теоретически могут поглотить всю серу, содержащуюся в угле. В то время как при “инверсной” структуре волны горения количество потенциальных сорбентов, содержащихся в золе, в 5 раз выше. Однако полного поглощения серосодержащих газов не происходит, что, по-видимому, может объясняться диффузионными ограничениями (не весь сорбент в шихте доступен для реакции с серосодержащими газами). Кроме того, в ранее проведенных экспериментах по фильтрационному горению твердых топлив в реакторах такого же размера показано [37, 38], что температура в центре реактора выше,

чем у пристеночной области, примерно на 200–300 °C. Соответственно, в наших экспериментах температура в центре реактора может достигать ~1300 °C; при этом будет происходить частичное разложение образующегося сульфата кальция (см. реакции выше).

Добавка мрамора позволяет значительно увеличить долю серы в твердых продуктах горения, что происходит за счет существенного снижения температуры горения (на 150–300 °C) по сравнению с экспериментом с аналогичной добавкой сапфира, вызванного затратами тепла на разложение CaCO₃. При увеличении количества мрамора в шихте доля серы в твердых продуктах горения повышается. Так, например, при примерно одинаковой температуре горения (787–822 °C) увеличение содержания мрамора в газифицируемом материале с 50 до 90% приводит к повышению доли серы в твердых продуктах горения с 72 до 85%.

Фильтрационное горение модельных составов, содержащих добавки сульфата меди

При фильтрационном горении модельных углеродсодержащих составов, содержащих добавку сульфата меди, смена тепловой структуры волны горения относительно слабо (по сравнению с приведенными выше экспериментами с добав-

Таблица 3. Фильтрационное горение модельных смесей с добавкой сульфата меди

Параметры	Значения параметров			
	нормальная волна		инверсная волна	
Вид негорючего материала	Сапфир (Al_2O_3)	Мрамор (CaCO_3)	Сапфир (Al_2O_3)	Мрамор (CaCO_3)
Содержание добавки CuSO_4 , %	4.5	4.5	14.5	14.5
Содержание угля, %	10.5	10.5	35.5	35.5
Содержание Al_2O_3 или CaCO_3 , %	85	85	50	50
Температура горения, °C	842	704	1021	872
Состав газообразных продуктов, об. %				
CO_2	16.05	29.32	9.93	13.36
Ar	0.90	0.77	0.74	0.79
N_2	73.59	63.49	60.96	64.52
CO	9.15	6.27	28.05	20.92
CH_4	0	0	0	0
H_2	0.32	0.14	0.32	0.41
Теплота сгорания газообразных продуктов, МДж/м ³	1.19	0.81	3.57	2.68
Доля серы, перешедшей в твердые продукты горения, %	20	24	15	19

кой сульфида железа) влияет на содержание серы в твердых продуктах горения. Переход с “нормальной” волны горения в “инверсную” сопровождается повышением температуры горения с 842 до 1021 °C, что приводит к незначительному уменьшению содержания серы в твердых продуктах горения — с 20 до 15% (табл. 3). Можно предположить, что это связано с частичным разложением сульфата кальция.

В случае присутствия серы в шихте в сульфатной форме (в рассматриваемом случае в виде сульфата меди) разложение CuSO_4 происходит с выделением диоксида серы в газовую фазу при температурах выше 700 °C, в отличие от серы в сульфидной форме (пирит). Это приводит к сужению слоя, в котором могут поглощаться серосодержащие газы, а это значит, что доля нейтрализованной серы, скорее всего, будет меньше. На эффективность поглощения также влияет и форма серы в газовой фазе при нейтрализации сорбентами: сульфидная форма серы (H_2S) поглощается гораздо лучше. Увеличение количества добавляемого мрамора приводит к незначительному повышению доли поглощенной серы.

Наибольшие количества серы как в случае добавок сульфатов, так и в случае добавок сульфидов нейтрализуются при самом большом содержании мрамора в шихте, однако расчет относительной эффективности поглощения серы, под которым понимается суммарное количество молей серы,

отнесенное к количеству молей введенного в шихту поглотителя (т. е. CaCO_3), показал, что с увеличением доли поглотителя в шихте с 50 до 85–90% относительная эффективность нейтрализации серосодержащих газов снижается.

ВЫВОДЫ

Эксперименты показали, что при газификации серосодержащих твердых топлив добавление в шихту хемосорбента мрамора (CaCO_3) по сравнению с добавкой химически инертного технического сапфира (Al_2O_3) приводит к снижению температуры горения на 150–200 °C, повышению содержания CO_2 в газообразных продуктах и увеличению доли серы, перешедшей в твердые продукты горения. Температура горения играет важную роль при поглощении серосодержащих газов: желательно, чтобы она не превышала температуру разложения сульфата кальция (более 1250 °C). Повышение температуры газификации >1250 °C может также привести к сплавлению зольного остатка, что отрицательно сказывается на процессе фильтрации газа через шихту.

Мрамор эффективнее нейтрализует серу, находящуюся в газовой фазе в виде сероводорода, чем серу в виде диоксида или триоксида серы. В случае присутствия серы в шихте в сульфидной форме добавление 50% мрамора позволяет поглотить 72% серы, а добавление 90% мрамора — 85% серы. Аналогичные добавки (50 и 85%) мрамора

к модельному топливу, содержащему сульфат меди, позволяют поглотить только 19 и 24% серы соответственно. Кроме того, минеральные составляющие угля щелочного характера могут оказывать положительное влияние на нейтрализацию кислых газов.

Поскольку мрамор является наименее реакционноспособным кальциевым хемосорбентом серосодержащих газов по сравнению с другими кальциевыми хемосорбентами, то полученные данные помогут оценить минимальный уровень эффективности поглощения серосодержащих газов независимо от масштаба экспериментальной установки, что позволит не завышать величину эффективности поглощения серы применяемым методом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке госзаданием FFSG-2024-0016 (тема № 124020500064-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang H., Shi C. // *Energies*. 2023. V. 16. № 2. P. 857. <https://doi.org/10.3390/en16020857>
- Rashid M.I., Isah U.A., Athar M., Benhelal E. // *ChemBioEng Rev.* 2023. V. 10. № 5. P. 841. <https://doi.org/10.1002/cben.202200023>
- Gómez J., Neumann T., Guerrero F., Toledo M. // *Fuel*. 2022. V. 307. № 121739. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121739>
- Xu G., Ou J., Wei H. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 108475. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108475>
- Tereza A.M., Kozlov P.V., Gerasimov G.Y. et al. // *Acta Astronaut.* 2023. V. 204. P. 705. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
- Roslyakov P.V., Kondratieva O.E. // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ.* 2022. V. 1061. № 012035. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1061/1/012035>
- Xiong X., Yu S., Qin D., Tan H., Lu X. // *J. Energy Inst.* 2022. V. 105. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.08.009>
- Vassilev S.V., Vassileva C.G. // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 457. № 131850. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131850>
- Gopinathan P., Jha M., Singh A.K. et al. // *Fuel*. 2022. V. 316. № 123376. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123376>
- Xi Z., Xi K., Lu L., Zhang M. // *Fuel*. 2023. V. 331. № 125756. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125756>
- Li L., Cheng L., Wang B., Ma Z., Zhang W. // *J. Energy Inst.* 2023. V. 111. № 101403. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125756>
- de Oliveira D.C., Lora E.E., Venturini O.J., Maya D.M., Garcia-Pérez M. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2023. V. 172. № 113047. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113047>
- Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Пилипенко Е.Н., Салганская М.В. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 8. С. 19. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080057>
- Kumar L., Jana S.K. // *Rev. Chem. Eng.* 2022. V. 38. № 7. С. 843. <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0029>
- Wang X., Zhang R., Li Q., Mi J., Wu M. // *Fuel*. 2023. V. 332. № 126052. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126052>
- Üresin E., Ateş M., Akgün F. // *Intern. J. Oil, Gas Coal Technol.* 2022. V. 31. № 2. P. 166. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2022.125370>
- Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В. и др. // *Физика горения и взрыва*. 2023. Т. 59. № 2. С. 83. <https://doi.org/10.15372/FGV20230210>
- Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В. и др. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 8. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080038>
- Xing G., Wang W., Zhao S., Qi L. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 30. P. 76471. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27872-8>
- Chang J.Y., Liu M., Wan J., Shi G.W., Li T. // *Energy Rep.* 2023. V. 9. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.04.032>
- Toledo M., Arriagada A., Ripoll N., Salgansky E.A., Mujeeb M.A. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2023. V. 177. № 113213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113213>
- Боровик К.Г., Луценко Н.А. // *Физика горения и взрыва*. 2022. Т. 58. № 3. С. 40. <https://doi.org/10.15372/FGV20220304>
- Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 39. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2308006X>
- Беляев А.А., Ермолаев Б.С. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080034>
- Liu L., Liu H., Cui M., Hu Y., Wang J. // *Fuel*. 2013. V. 112. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.048>
- Wang J., Tomita A. // *Energy fuels*. 2003. V. 17. № 4. P. 954. <https://doi.org/10.1021/ef020251o>
- El-Houte S., Ali M.E.S., Sørensen O.T. // *Thermochim. acta*. 1989. V. 138. № 1. P. 107. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87245-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87245-4)
- Gadalla A.M. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1984. V. 16. № 6. P. 655. <https://doi.org/10.1002/kin.550160604>

29. *Kanari N., Menad N.E., Ostrosi E. et al.* // *Metals*. 2018. V. 8. № 12. P. 1084.
<https://doi.org/10.3390/met8121084>
30. *Pérez Bernal J.L., Bello M.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 5. P. 1028.
<https://doi.org/10.1021/ie020426h>
31. *Han Y.Q., Yang R.M., Dong Y., Tong H.L.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022. V. 147. № 22. P. 12431.
<https://doi.org/10.1007/s10973-022-11477-3>
32. *Recelj T., Golob J.* // *Process Saf. Environ. Prot.* 2004. V. 82. № 5. P. 371.
<https://doi.org/10.1205/psep.82.5.371.44188>
33. *Xia X., Zhang L., Li Z. et al.* // *J. Environ. Manage.* 2022. V. 301. № 113855.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113855>
34. *Jia X., Wang Q., Cen K., Chen L.* // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.054>
35. *Lyngfelt A., Leckner B.* // *Chem. Eng. Sci.* 1989. V. 44. № 2. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85058-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85058-4)
36. *Yan Z.Q., Wang Z.A., Wang X.F. et al.* // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2015. V. 25. № 10. P. 3490.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63986-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63986-3)
37. *Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V.* // *J. Combust.* 2016. V. 2016. № 9637082.
<https://doi.org/10.1155/2016/9637082>
38. *Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N., Salganskaya M.V., Toledo M.* // *Intern. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. № 16. P. 11017.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.056>

NEUTRALIZATION OF SULFUR-CONTAINING GASES DURING COAL FILTRATION COMBUSTION

Yu. Yu. Tsvetkova*, V. M. Kislov, E. N. Pilipenko, M. V. Salganskaya, M. V. Tsvetkov

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

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

A study on the neutralization of sulfur compounds during the filtration combustion of model mixture compositions containing iron sulfide or copper sulfate by adding marble (CaCO_3) was carried out. It has been experimentally shown that during burning model charge compositions with additions of both iron sulfide and copper sulfate, replacing chemically inert sapphire with marble leads to a decrease in combustion temperature by approximately 150–200 °C. At the same time, the content of CO_2 in gaseous products increases, and the concentrations of CO and H_2 decrease. The greatest effect on the absorption of sulfur-containing substances when adding marble was shown in experiments where sulfur was present in the fuel in sulfide form: the addition of 50% marble made it possible to capture 72% of the initial sulfur content, and for compositions with 90% marble in the charge, 85%. The absorption of sulfur compounds formed during the combustion of model mixture compositions with copper sulfate is much worse. When the charge contains 50% and 85% marble, sulfur-containing compounds were absorbed by only 19% and 24%, respectively.

Keywords: coal gasification, sulfur-containing gases, neutralization, marble, filtration combustion.

REFERENCES

1. H. Huang, and C. Shi, *Energies* **16** (2), 857 (2023).
<https://doi.org/10.3390/en16020857>
2. M.I. Rashid, U.A. Isah, M. Athar, E. Benhelal, *ChemBioEng Reviews* **10** (5), 841 (2023).
<https://doi.org/10.1002/cben.202200023>
3. J. Gómez, T. Neumann, F. Guerrero and M. Toledo, *Fuel* **307**, 121739 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121739>
4. G. Xu, J. Ou, H. Wei et al., *J. Environ. Chem. Eng.* **10** (5), 108475 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108475>
5. A.M. Tereza, P.V. Kozlov, G.Y. Gerasimov et al., *Acta Astronaut.* **204**, 705 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
6. P.V. Roslyakov and O.E. Kondratieva, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ.* **1061** (1), 012035 (2022).
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1061/1/012035>
7. X. Xiong, S. Yu, D. Qin, H. Tan and X. Lu, *J. Energy Inst.* **105**, 133 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.08.009>
8. S.V. Vassilev and C.G. Vassileva, *J. Hazard. Mater.* **457**, 131850 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131850>
9. P. Gopinathan, M. Jha, A. K. Singh et al., *Fuel* **316**, 123376 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123376>
10. Z. Xi, K. Xi, L. Lu and M. Zhang, *Fuel* **331**, 125756 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125756>
11. L. Li, L. Cheng, B. Wang, Z. Ma, and W. Zhang, *J. Energy Inst.* **111**, 101403 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125756>
12. D. C. de Oliveira, E. E. Lora, O. J. Venturini, D. M. Maya and M. Garcia-Pérez, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **172**, 113047 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113047>
13. V. M. Kislov, Y. Y. Tsvetkova, M. V. Tsvetkov, E. N. Pilipenko and M. V. Salganskaya, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 645 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040187>
14. L. Kumar and S. K. Jana, *Rev. Chem. Eng.* **38** (7), 843 (2022).
<https://doi.org/10.1515/revce-2020-0029>
15. X. Wang, R. Zhang, Q. Li, J. Mi and M. Wu, *Fuel* **332**, 126052 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126052>
16. E. Üresin, M. Ateş and F. Akgün, *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* **31** (2), 166 (2022).
<https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2022.125370>
17. V. M. Kislov, Y. Y. Tsvetkova, M. V. Tsvetkov et al., *Combust. Explos. Shock Waves* **59** (2), 199 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0010508223020107>
18. V.M. Kislov, Y.Y. Tsvetkova, S.V. Glazov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 660 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040156>
19. G. Xing, W. Wang, S. Zhao and L. Qi, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **30**, 76471 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-27872-8>
20. J. Y. Chang, M. Liu, J. Wan, G. W. Shi and T. Li, *Energy Rep.* **9**, 85 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.04.032>
21. M. Toledo, A. Arriagada, N. Ripoll, E. A. Salgansky, M. A. Mujeebu, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **177**, 113213 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113213>

22. K. G. Borovik, N. A. Lutsenko, *Combust. Explos. Shock Waves* **58**, 290 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S0010508222030042>
23. V.M. Kislov, M.V. Tsvetkov, A.Y. Zaichenko, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 947 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040255>
24. A. A. Belyaev and B. S. Ermolaev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 915 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
25. L. Liu, H. Liu, M. Cui, Y. Hu and J. Wang, *Fuel* **112**, 687 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.048>
26. J. Wang and A. Tomita, *Energy fuels* **17** (4), 954 (2003).
<https://doi.org/10.1021/ef020251o>
27. S. El-Houte, M.E.S. Ali and O. T. Sørensen, *Thermochim. acta* **138** (1), 107 (1989).
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87245-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87245-4)
28. A.M. Gadalla, *Int. J. Chem. Kinet.* **16**. (6), 655 (1984).
<https://doi.org/10.1002/kin.550160604>
29. N. Kanari, N. E. Menad, E. Ostrosi et al., *Metals* **8** (12), 1084 (2018).
<https://doi.org/10.3390/met8121084>
30. J.L. Pérez Bernal and M.A. Bello, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (5), 1028 (2003).
<https://doi.org/10.1021/ie020426h>
31. Y. Q. Han, R. M. Yang, Y. Dong and H. L. Tong, *J. Therm. Anal. Calorim.* **147** (22), 12431 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s10973-022-11477-3>
32. T. Recelj and J. Golob, *Process Saf. Environ. Prot.* **82**. (5), 371 (2004).
<https://doi.org/10.1205/psep.82.5.371.44188>
33. X. Xia, L. Zhang, Z. Li et al., *J. Environ. Manage.* **301**, 113855 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113855>
34. X. Jia, Q. Wang, K. Cen and L. Chen, *Fuel* **163**, 157 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.054>
35. A. Lyngfelt and B. Leckner, *Chem. Eng. Sci.* **44** (2), 207 (1989).
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85058-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85058-4)
36. Z.Q. Yan, Z.A. Wang, X.F. Wang et al., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25**. (10), 3490 (2015).
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63986-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63986-3)
37. E.A. Salgansky, V.M. Kislov, S.V. Glazov and M.V. Salganskaya, *J. Combust.* **2016**, (2016).
<https://doi.org/10.1155/2016/9637082>
38. E. A. Salgansky, A. Y. Zaichenko, D. N. Podlesniy, M. V. Salganskaya and M. Toledo, *Int. J. Hydrog. Energy* **42** (16), 11017 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.056>

УДК 573.7;577.3;577.1;577.15

СТРУКТУРА ДНК В АНАБИОТИЧЕСКИХ И МУМИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕТКАХ *ESCHERICHIA COLI*

© 2024 г. Ю. Ф. Крупянский^{1,*}, В. В. Коваленко¹, Н. Г. Лойко^{1,2},
Э. В. Терешкин¹, К. Б. Терешкина¹, А. Н. Попов³

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

² Федеральный исследовательский центр “Фундаментальные основы биотехнологии”
Российской академии наук, Москва, Россия

³ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble Cedex 9, France

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

Поступила в редакцию 21.10.2023;
после доработки 14.11.2023;
принята в печать 20.11.2023

Методом дифракции синхротронного излучения изучена структурная организация ДНК в клетках с повышенной стрессоустойчивостью, анабиотических и мумифицированных клетках, полученных путем введения 4-гексилрезорцина (4HR) в разных концентрациях на разных стадиях роста культуры клеток. Экспериментальные исследования позволяют сделать вывод, что 4HR является инициатором перехода клеток в анабиотическое и мумифицированное состояния в стационарной стадии роста. В предстационарной стадии в изученном диапазоне концентраций 4HR инициирует переход клеток в мумифицированное состояние, но не в анабиотическое, что говорит о неподготовленности ДНК к процессу кристаллизации в этих бактериях. Структуры ДНК внутри клетки в анабиотическом состоянии покоя (практически полное отсутствие метаболизма) и в состоянии покоя при стрессе голодания совпадают (образуют кристаллические наноразмерные структуры). Данные свидетельствуют об универсальности конденсации ДНК или защиты ДНК белком Dps в состоянии покоя независимо от типа стресса. Мумифицированное состояние (полное отсутствие обмена веществ, необратимое к жизни) сильно отличается по структуре от состояния покоя (не имеет упорядоченности внутри клетки).

Ключевые слова: ДНК, бактерии *Escherichia coli*, 4-гексилрезорцин, анабиотические клетки, мумифицированные клетки, дифракция синхротронного излучения.

DOI: 10.31857/S0207401X24070102

1. ВВЕДЕНИЕ

В разбавленном растворе при термодинамическом равновесии ДНК образует клубок [1] объемом около 500 мкм³. Объем нуклеоида кишечной палочки *Escherichia coli* (*E. coli*) не превышает 1 мкм³. Столь резкое уменьшение объема, занимаемого ДНК в клетке, является следствием ее конденсации. Геномная ДНК бактерий, взаимодействуя с ДНК-ассоциированными белками, находится в конденсированном и функционально организованном виде в нуклеоиде клетки. Молекула ДНК организована в нуклеоиде активно растущей клетки *E. coli* иерархически, с тремя уровнями компактизации [2]. Изучение конденсации ДНК в клетке — фундаментальная задача, важная для понимания механизмов выживания бактерий,

имеющая практическое применение в медицине для разработки новых методов борьбы с устойчивостью болезнетворных бактерий к действию антибиотиков.

Неблагоприятные изменения параметров окружающей среды воспринимаются микроорганизмами как стресс. В ответ на стрессовые воздействия клетки *E. coli* [3, 4] включают наследственные стратегии адаптации, основанные на структурных, биохимических и генетических перестройках, которые позволяют сохранять часть популяции и выживать в неблагоприятных условиях. Большинство таких стратегий направлены на защиту генетического материала клетки (ДНК) [4].

В активно растущих клетках, как и в других живых системах, за счет метаболизма поддержи-

вается динамический, далекий от равновесия порядок [5, 6]. При переходе клеток, например, при стрессе голодания, в состояние покоя (практически полное отсутствие метаболизма) обычные биохимические методы защиты ДНК перестают работать и клетки, адаптируясь к новым условиям, вынуждены использовать физические механизмы защиты ДНК (плотная упаковка ДНК, кристаллизация ДНК с белками и т. д.). Оказалось, что образование покоящихся форм происходит и при действии на бактериальную популяцию другого типа стресса — химического аналога микробного аутоиндуктора анабиоза 4-гексилрезорцина (4НР) [3, 7].

В наших предыдущих работах методы дифракции синхротронного излучения и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были использованы для изучения покоящихся клеток *E. coli*, полученных в естественном цикле развития культуры после их длительного голодания. Были обнаружены новые (по сравнению с активно растущими клетками) структуры конденсированной ДНК, среди которых доминирующей была наноразмерная кристаллическая [8].

В ряде исследований показано [3, 7], что добавление 4НР в низких концентрациях (до 10^{-4} М) к популяции стационарных (выдержанных в течение 6 ч) клеток *E. coli* штамма BL21 приводило к образованию форм с повышенной стрессоустойчивостью (способностью сохранять жизнеспособность более длительное время, чем у контрольных бактерий, полученных в тех же условиях, но не подвергавшихся воздействию 4НР). Дальнейшее повышение концентрации 4НР в культуре клеток инициирует переход клеток в покоящееся анабиотическое состояние (практически полное отсутствие метаболизма), напоминающее состояние покоя клеток при стрессе голодания [3, 7]. При дальнейшем увеличении концентрации 4-гексилрезорцина, введенного в клеточную суспензию, количество жизнеспособных клеток резко падает. При концентрациях выше 10^{-3} М действие 4НР вызывает полную потерю жизнеспособности бактериальных клеток (полное отсутствие метаболизма) [7]. Однако эти нежизнеспособные клетки сохраняют свою внешнюю форму в течение периода наблюдения около трех лет в условиях, благоприятных для автолиза. Эти клетки были названы мумифицированными клетками, или ми-

кромумиями [3, 7]. Клеточные стенки таких бактерий утолщались [7].

В данной работе представлены результаты воздействия на структуру конденсированной ДНК химического аналога аутоиндуктора анабиоза 4-гексилрезорцина. Целью работы было изучение методом дифракции синхронного излучения структурной организации ДНК в клетках с повышенной стрессоустойчивостью, анабиотических и мумифицированных клетках, полученных путем введения 4НР в разных концентрациях на разных стадиях роста культуры клеток. Полученные данные о структуре ДНК сравниваются со структурой конденсированной ДНК, образовавшейся в результате стресса голодания.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Химический аналог фактора анабиоза

В качестве химического аналога фактора анабиоза использовали 4-гексилрезорцин (4-гексилбензол-1,3-диол) производства компании Sigma-Aldrich (USA). Непосредственно перед экспериментом готовили рабочие водно-этаноловые растворы 4НР и добавляли их к клеточным суспензиям.

2.2. Бактериальный штамм

Работу проводили с использованием бактерий *Escherichia coli* штамма BL21-Gold (*E. coli* Gold) из коллекции ФИЦ ХФ РАН [9, 10].

2.3. Культивирование бактерий

Бактерии выращивали в среде Лурия—Бертани (LB, Broth Miller) компании VWR (Radnor, PA, USA) со 150 мкг/мл ампициллина. Инокулят — культура стационарной фазы роста (ночная культура) — добавляли в количестве 1 мл на 50 мл среды (2%), что обеспечивало начальную оптическую плотность в 0.3, измеренную спектрофотометром 7315 производства компании Jenway (Great Britain) на длине волны $\lambda = 540$ нм. Культивирование проводили в стеклянных колбах с ватными пробками емкостью 250 мл в 50 мл питательной среды при перемешивании со скоростью 120 об/мин и температуре 28 °С.

2.4. Получение анабиотических и мумифицированных клеток *E. coli* штамма BL21

Клетки *E. coli* штамма BL21 выращивали, как описано выше, до стационарной (в течение 6 ч) или предстационарной (4.5 ч) фаз роста. Затем добавляли спиртовой раствор 4HR до конечной концентрации: для получения клеток с повышенной стрессоустойчивостью — 10^{-5} М и 10^{-6} М, анабиотических клеток — 10^{-4} М; мумифицированных клеток — 10^{-3} М. Полученные виды клеток инкубировали в статическом режиме при температуре 23 °С в течение 6–8 сут и готовили образцы для структурных исследований.

2.5. Культивирование анабиотических клеток

Анабиотические клетки, полученные, как описано в п. 2.4, использовали в качестве инокулята, добавляя их в свежую питательную среду LB в количестве 1–2%. Культивирование вели, как описано в п. 2.3, периодически (через 1.5, 14 и 96 ч) отбирая аликвоты с целью подготовки образцов для рентгеноструктурного исследования.

2.6. Подготовка образцов бактерий для рентгеноструктурных исследований

Отобранные аликвоты образцов клеток центрифугировали в течение 10 мин при 10 000g. Осадок — биомассу клеток — собирали на держателе образца, который быстро (в течение 30 с), не допуская высыхания образца, помещали в продуваемую жидким азотом рабочую зону, где охлаждали до 100 К. Затем проводили необходимые рентгеноструктурные исследования.

2.7. Рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения

Эксперименты проводили на станции ID23-1 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция). Пучок рентгеновского излучения имел длину волны $\lambda = 1.6799$ Å, ширину апертуры — 10 мкм, время экспозиции для каждой дифракционной картины — 5 с. Плоский детектор PILATUS 6M располагался на расстоянии 95 см за образцом. Измерения проводились при температуре 100 К.

Схема эксперимента была аналогична применяемой схеме двумерной порошковой дифракции с плоским детектором. Образец представляет собой суспензию бактериальных клеток. Угол между осью, образуемой падающим лучом, и дифракци-

онным кольцом, называется углом рассеяния и обозначается как 2θ . Разрешение, соответствующее углу рассеяния, обозначается через d . Подробное описание эксперимента по рассеянию можно найти в работах [9–12].

Упорядоченные структуры с шагом d ответственны за повышенную интенсивность рассеяния, соответствующую этому шагу решетки. Таким образом, анализ рентгенограмм бактериальных клеток, содержащих упорядоченные структуры, может быть использован для определения характерных расстояний d .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Влияние 4-гексилрезорцина в различных концентрациях на структуру ДНК (клетки в стационарной фазе роста)

На рис. 1а показаны кривые рассеяния синхротронного излучения клетками, подвергнутыми воздействию 4HR в концентрациях 10^{-4} М (кривая 1) и 10^{-3} М (кривая 2), а на рис. 1б — кривые рассеяния синхротронного излучения для клеток, подвергнутых воздействию 4HR в концентрации 10^{-4} М (кривая 1), 10^{-5} М (кривая 2) и 10^{-6} М (кривая 3).

Интенсивность рассеяния от клеток *E. coli* в стационарной фазе роста, подвергнутых воздействию 4HR в концентрации 10^{-4} М (кривая 1), по форме идентична кривой, полученной от клеток, находящихся в условиях стресса голодания [9, 10] (см. также ниже рис. 4з). На кривой наблюдаются пики, соответствующие разрешению при 44 и 22 Å, а также широкий пик с максимумом интенсивности при разрешении 88 Å.

При увеличении концентрации 4HR до 10^{-3} М его влияние на клетки существенно отличается от наблюдавшегося выше. Такая концентрация 4HR приводит к образованию клеток-микромумий [7] с совершенно другой структурой ДНК. Кривая рассеяния от таких клеток (кривая 2 на рис. 1а) имеет небольшой широкий пик с максимумом интенсивности, соответствующим разрешению при 77 Å. Дифракционные пики, соответствующие наноразмерным кристаллическим структурам на кривых рассеяния от клеток-микромумий не наблюдаются, так же как и на кривых для покоящегося анабиотического состояния.

По мере уменьшения концентрации 4HR до 10^{-5} и 10^{-6} М (рис. 1б) интенсивность пиков, со-

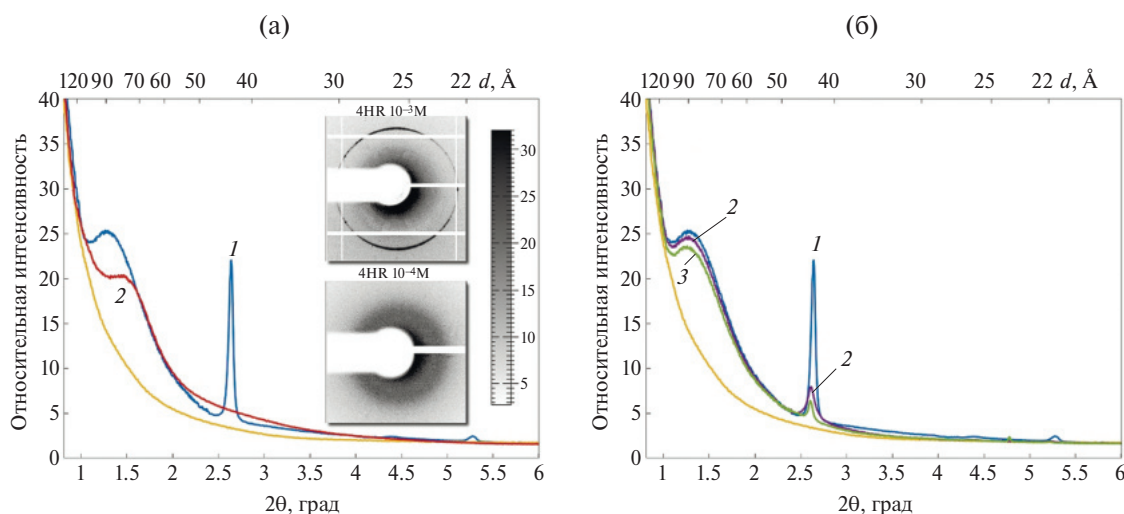


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния от угла 2θ образцов, содержащих бактериальные клетки штамма *E. coli* Gold, подвергнутые воздействию 4HR на стационарной фазе роста в следующих концентрациях: *a* – 10^{-4} М, анабиотическое состояние клетки (кривая 1, синяя), 10^{-3} М – мумифицированное состояние (кривая 2, красная); *б* – 10^{-4} М (кривая 1, синяя), 10^{-5} М (кривая 2, фиолетовая), 10^{-6} М (кривая 3, зеленая). Тонкие желтые кривые (на этом рисунке и далее) – интенсивность рассеяния от клеток в фазе активного роста. На вставках показаны дифрактограммы анабиотического и мумифицированного состояний клеток.

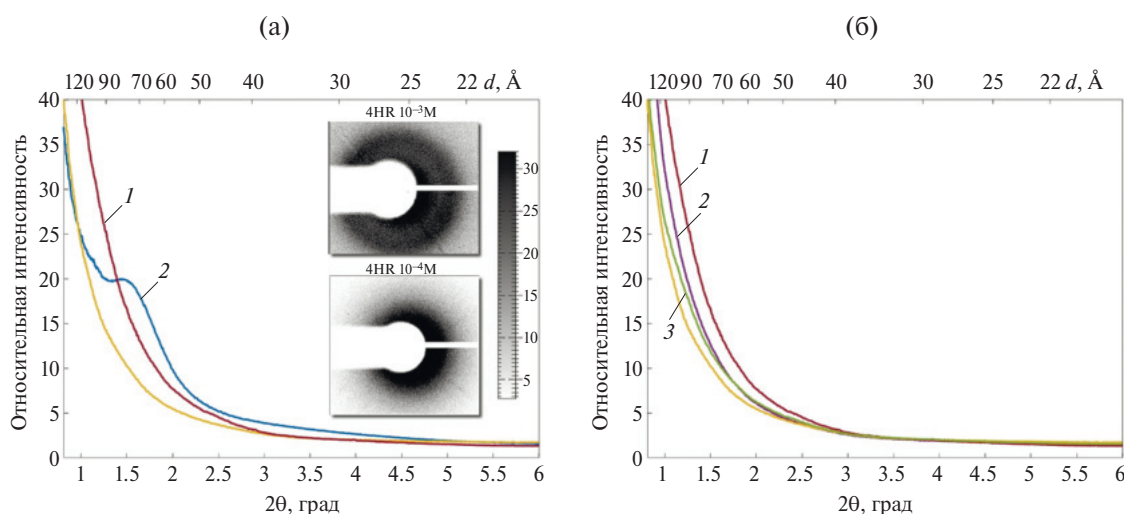


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния от угла 2θ образцов, содержащих бактериальные клетки штамма *E. coli* Gold, подвергнутые воздействию 4HR на предстационарной фазе роста в следующих концентрациях: *a* – 10^{-4} М (кривая 1, красная), 10^{-3} М (кривая 2, синяя); *б* – 10^{-4} М (кривая 1, красная), 10^{-5} М (кривая 2, фиолетовая), 10^{-6} М (кривая 3, зеленая).

ответствующих разрешениям при 44 и 22 Å, а также широкого пика, достигающего разрешения при 90 Å, постепенно уменьшается.

3.2. Влияние 4-гексилрезорцина в различных концентрациях на структуру ДНК (клетки в предстационарной фазе роста)

При добавлении 4HR в концентрации 10^{-3} М к клеткам *E. coli* в предстационарной фазе роста кривая рассеяния от этих клеток (рис. 2а, кри-

вая 2) практически идентична кривой рассеяния от клеток в стационарной фазе роста, подвергнутой воздействию 4HR в той же концентрации (рис. 1а).

При уменьшении концентрации 4HR до 10^{-4} М провести параллели между кривыми рассеяния клеток в стационарном и предстационарном состояниях провести уже невозможно. Кривая рассеяния от клеток в предстационарном состоянии не имеет брэгговских пиков, имеется опреде-

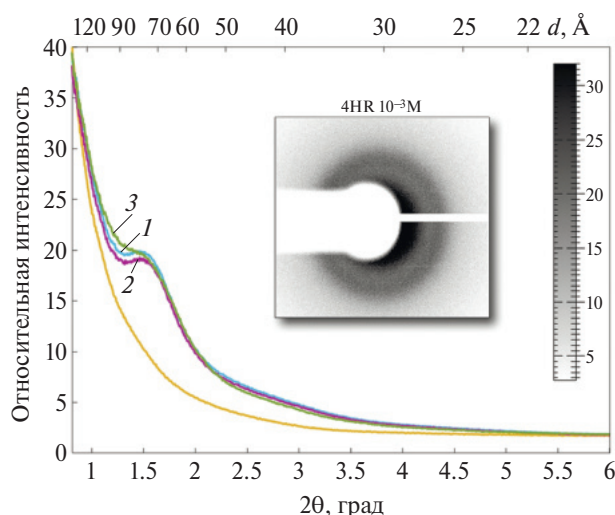


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния от угла 2θ образцов, содержащих бактериальные клетки штамма *E. coli* Gold, подвергнутые воздействию 4HR в концентрации 10^{-3} М на стационарной фазе роста и инкубированные в течение 1.5 ч (кривая 1, синяя), 9 ч (кривая 2, фиолетовая) и 100 ч (кривая 3, зеленая).

ленное сходство с плавной кривой рассеяния от растущих клеток, только с увеличенной интенсивностью. Еще больше эта кривая напоминает кривую рассеяния от клеток, проросших из анабиотических и находившихся в течение 14 ч в питательной среде клеток (см. ниже рис. 4б).

Внесение в популяцию предстационарных клеток меньших концентраций 4HR: 10^{-6} и 10^{-5} М — также не вызывало существенных структурных изменений в организации ДНК по сравнению с активно растущими клетками (рис. 2б). Интенсивности рассеяния излучения монотонно возрастают с уменьшением угла рассеяния. Интенсивности рассеяния также монотонно растут с увеличением концентрации 4HR (рис. 2б).

3.3. Динамика изменения структуры ДНК клеток в мумифицированном состоянии

Образцы мумифицированных клеток, полученных под действием 4HR в концентрации 10^{-3} М на стационарной фазе роста, инкубировали в течение длительного времени, изучая изменения в структурной организации ДНК через 1.5, 9 и 100 ч. Как показано на рис. 3, кривые рассеяния, соответствующие разным временам экспозиции, по форме практически идентичны. Это позволяет предположить, что структурная организация мумифицированных клеток (в пределах точности измерений) не меняется со временем.

3.4. Динамика прорастания анабиотических форм *E. coli*

Еще одной задачей данной работы было изучить динамику изменений в структуре ДНК при прорастании анабиотических клеток бактерий *E. coli*, полученных под действием 4HR в концентрации 10^{-4} М на стационарной фазе роста. Такие клетки переносили в новую питательную среду и культивировали в течение 96 ч. В первоначальный момент времени рассеяние от анабиотических клеток содержало острые пики Брэгга при 44 и 22 Å и широкий пик с максимумом интенсивности, соответствующим разрешению при 88 Å (рис. 4а, кривая 1). Но уже через 1.5 ч культивирования в клетках эти пики не обнаруживались, а кривая рассеяния практически полностью совпадала с кривой, полученной для активно растущих клеток (рис. 4б).

Через 14 ч культивирования начинали проявляться различия между кривыми рассеяния от контрольной популяции активно растущих клеток и опытными бактериями (рис. 4в). Через 96 ч культивирования в клетках снова обнаруживались упорядоченные кристаллические образования, пики интенсивности рассеяния которых по форме и положению были аналогичны пикам, полученным от анабиотических клеток, полученных под действием 4HR в концентрации 10^{-4} М (рис. 4г).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамика роста бактериальной популяции разделена на четыре фазы [13]. Первая фаза роста называется лаг-фазой, за ней следует экспоненциальная фаза с быстрым экспоненциальным ростом популяции. Далее бактерии вступают в стационарную фазу роста, при которой клетки начинают испытывать стресс голодания. Если стресс голодания сохраняется, то происходит образование покоящихся форм. Для покоящихся клеток можно ожидать появления совершенно новых структур ДНК по сравнению с растущими клетками. Действительно, в покоящихся клетках были обнаружены новые структуры конденсированной ДНК, находящиеся в состоянии стресса голодания. Дополнительная визуализация упорядоченных структур с помощью ПЭМ показала, что в клетках наблюдаются наноразмерные кристаллические и другие, менее часто встречающиеся упорядоченные структуры конденсированной ДНК [8, 14].

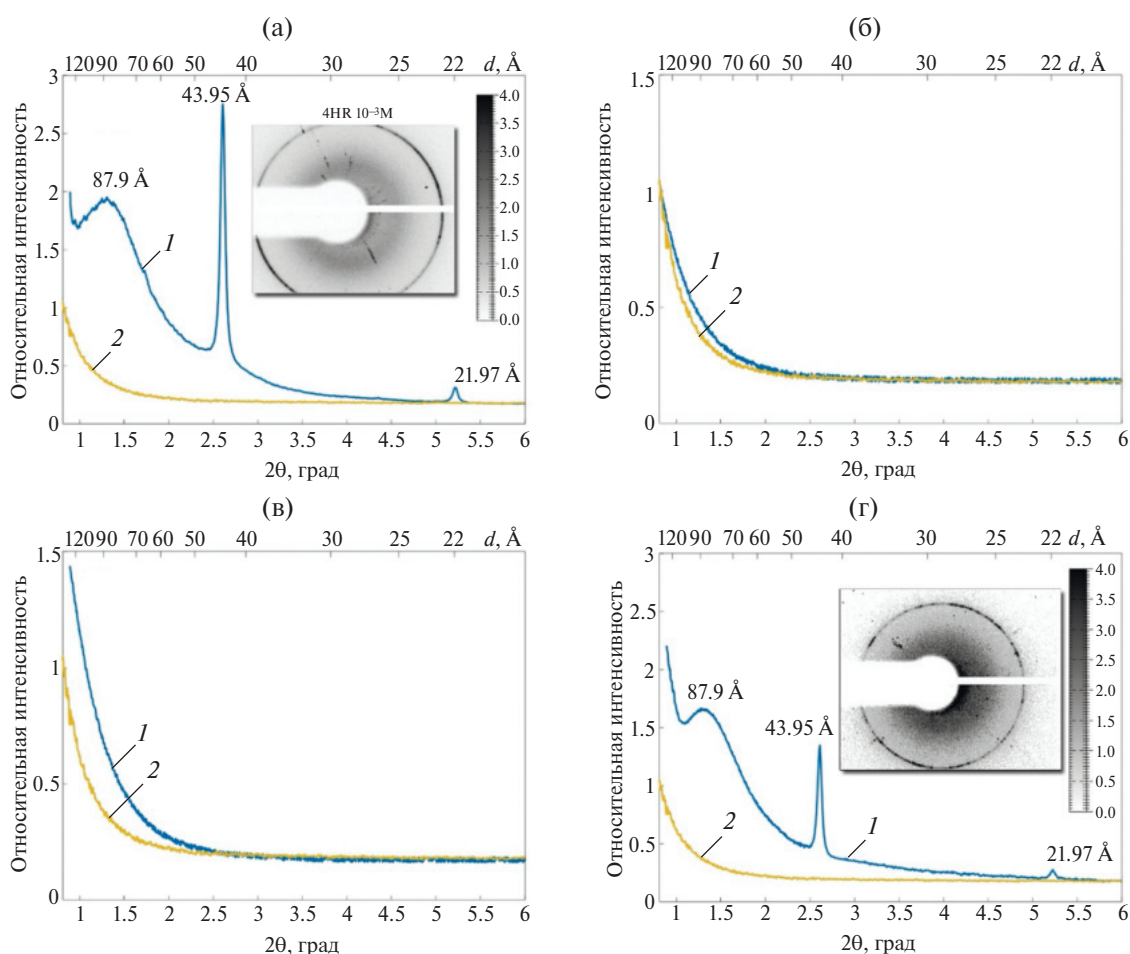


Рис. 4. Динамика прорастания анабиотических клеток *E. coli*, полученных под действием 4НР в концентрации 10^{-4} М в стационарной фазе роста. Период инкубации клеток после перенесения в новую питательную среду: *а* – 0 ч, *б* – 1.5 ч, *в* – 14 ч, *г* – 96 ч. Кривые 1 – зависимость интенсивности рассеяния от угла 2θ образцов, содержащих анабиотические бактериальные клетки; кривые 2 – интенсивность рассеяния от клеток в фазе активного роста.

Добавление 4НР к популяции стационарных клеток *E. coli* штамма BL21 приводит к образованию форм с повышенной стрессоустойчивостью, дальнейшее увеличение концентрации 4НР до 10^{-4} М инициирует переход клеток в покоящееся анабиотическое состояние, а при концентрациях выше 10^{-3} М действие 4НР вызывает переход клеток в мумифицированное состояние [3, 7].

Действие 4НР в концентрации 10^{-6} М (стационарная фаза, рис. 1б) приводит к появлению пиков малой интенсивности, соответствующих разрешению при 44, 22 и 88 Å. Увеличение концентрации 4НР до 10^{-5} М приводит к возрастанию интенсивности этих пиков. При концентрации 10^{-4} М наблюдаются очень четкие интенсивные пики, соответствующие разрешению при 44, 22 и 88 Å. Клетки перешли в анабиотическое покоящееся состояние. Этому состоянию соответствуют кривые 1 на рис. 1а и б.

Аналогичные пики при тех же разрешениях мы наблюдали ранее для покоящихся клеток (стресс голодания), которые мы связывали с кристаллическим состоянием конденсированной ДНК. Совпадение кривых рассеяния позволяет сделать предположение об идентичности структуры конденсированной ДНК внутри анабиотической и покоящейся (стресс голодания) клеток и о том, что в формировании защитных наноразмерных кристаллических структур участвует один и тот же белок – Dps.

Низкая интенсивность пиков в клетках с повышенной стрессоустойчивостью по сравнению с анабиотическими клетками, видимо, объясняется меньшим размером кристаллических областей и меньшим их количеством в этих клетках. При увеличении концентрации 4НР увеличиваются размер этих областей и их количество, достигая максимума в анабиотических клетках.

Дальнейшее увеличение концентрации 4HR (10^{-3} М) вызывает переход клеток в мумифицированное состояние (микромумии) [3, 7] (рис. 1а, кривая 2). На кривых рассеяния от клеток-микромумий не наблюдаются дифракционные пики, соответствующие наноразмерным кристаллическим структурам. Невозможно приписать широкий пик с разрешением при 77 Å какой-либо внутриклеточной структуре. По-видимому, он связан с рассеянием на утолщенных стенках микромумий.

Химический аналог фактора анабиоза 4-гексилрезорцина вводили в клетки также в предстационарной фазе роста, когда они еще не определились со своей дальнейшей программой роста и когда количество связывающих ДНК белков Dps еще невысоко. В клетках, подвергнутых воздействию 4HR в концентрациях от 10^{-6} М до 10^{-4} М (рис. 2б), не происходит радикального изменения структурной организации ДНК по сравнению с активно растущими клетками: кривые рассеяния монотонно возрастают с уменьшением угла рассеяния и не имеют характерных пиков. Интенсивность рассеяния, однако, увеличивается с ростом концентрации 4HR, что указывает на появление новых центров рассеяния, возможно, сверхмелких, еще не вполне упорядоченных кристаллитов размером в десятки ангстрем внутри клетки. Изменение этих кривых обладает явным сходством с изменением кривых рассеяния от популяции, проросшей из анабиотических клеток и выдержанной в питательной среде от 1.5 до 14 ч (рис. 4б, в).

Действие 4HR в концентрации 10^{-3} М на клетки *E. coli* в предстационарной фазе (рис. 2а) очень сильно и идентично действию 4HR на клетки в стационарной фазе роста в той же концентрации (рис. 1а), т. е. превращает их в микромумии независимо от того, введен ли 4HR в предстационарном (клетки еще не определились с программой роста) или в стационарном состоянии. Концентрация 4HR в 10^{-3} М радикально меняет программу роста клеток и превращает их в микромумии.

Микромумии способны сохранять не только форму, но и, видимо, внутреннюю структуру с течением времени. В мумифицированном состоянии внутриклеточные упорядоченные структуры не наблюдаются. По-видимому, это является результатом того, что мумифицированное со-

стояние гораздо ближе к состоянию термодинамического равновесия с максимальной энтропией (или беспорядком) [5].

При помещении анабиотических клеток *E. coli* в питательную среду на 1.5 ч наблюдается практически точное совпадение кривых рассеяния от контрольной популяции и от анабиотических клеток в питательной среде. Затем проросшим клеткам давали постоять в течение 14 ч (рис. 4в). Монотонность характера кривой не меняется, но интенсивность рассеяния заметно возрастает. В данном случае, как и для предстационарной фазы роста, появляются новые центры рассеяния — кристаллиты размером в десятки ангстрем. Для клеток, хранившихся в течение 96 ч, малые кристаллиты вырастают до нанокристаллов (рис. 4г); пики интенсивности рассеяния по форме и положению практически идентичны пикам, полученным от анабиотических клеток (рис. 4а). Этот факт позволяет заключить, что, по данным дифракционного эксперимента, покоящееся анабиотическое состояние клеток *E. coli* в результате воздействия 4HR и покоящееся состояние, образующееся при голодании, идентичны по структурному ответу ДНК и что в формировании защитных наноразмерных кристаллических структур участвует один и тот же белок — Dps.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данного эксперимента показано следующее: 4-гексилрезорцин в концентрации 10^{-4} М переводит клетки в анабиотическую форму в стационарном состоянии, и не переводит в предстационарном; 4HR в концентрации 10^{-3} М переводит клетки в мумифицированную форму и в стационарном, и в предстационарном состоянии. Архитектура ДНК в покоящемся анабиотическом состоянии клетки имеет кристаллический порядок. Структуры ДНК в анабиотическом покоящемся состоянии и в покоящемся состоянии (стресс голодания) совпадают. Мумифицированное состояние не имеет порядка внутри клетки.

Рентгеновские дифракционные измерения проводились с использованием синхротронного излучения на станции ID23-1 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция). Авторы благодарны ESRF за предоставленную возможность проведения экспериментов. Расчеты проводили на высокопроизводительной вычислительной системе MBC-

10П в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Работа выполнена в рамках госзаданий Минобрнауки России (темы № 122040400089-6 и № 122040800164-6).

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Авторы работы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. // Statistical physics of macromolecules. N.Y.: AIP, 1994.
2. Verma S.C., Qian Z., Adhya S.L. // PLoS. Genet. 2019. V. 15. № 12. e1008456. <https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1008456>
3. Бухарин О.В., Гинцбург А.Л., Романова Ю.М., Эль-Регистан Г.И. Механизмы выживания бактерий. М.: Медицина, 2005.
4. Ткаченко А.Г. Молекулярные механизмы стрессорных ответов у микроорганизмов. Екатеринбург: Уро РАН, 2012.
5. Шрёдингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? М.: РИМИС, 2009.
6. Minsky A., Shimoni E., Frenkiel-Krispin D. // Nat. Rev. Mol. Cell. Biol. 2002. V. 3. P. 50. <https://doi.org/10.1038/nrm700>
7. Сузина Н.Е., Мулюкин А.Л., Лойко Н.Г. и др. // Микробиология. 2001. Т. 70. № 5. С. 776. <https://doi.org/10.1023/A:1013183614830>
8. Loiko N., Danilova Y., Moiseenko A. et al. // PLoS ONE. 2020. V. 15. № 10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231562>
9. Сеницын Д.О., Лойко Н.Г., Гуларян С.К. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 59.
10. Крупнянский Ю.Ф., Лойко Н.Г., Сеницын Д.О. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 572.
11. Крупнянский Ю.Ф. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 60. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030079>
12. Крупнянский Ю.Ф., Генералова А.А., Коваленко В.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 6. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23060067>
13. Zwietering M.H., Jongenburger I., Rombouts F.M., van 't Riet K. // Appl. Environ. Microbio. 1990. V. 56. № 6. P. 1875. <https://doi.org/10.1128/aem.56.6.1875-1881.1990>
14. Moiseenko A., Loiko N., Sokolova O.S., Krupyan-skii Y.F. // Methods Mol. Bio. 2022. V. 2516. P. 143. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-2413-5_9

THE STRUCTURE OF DNA IN ANABIOTIC AND MUMMIFIED *ESCHERICHIA COLI* CELLS

Yu. F. Krupyanskii^{1*}, V. V. Kovalenko¹, N. G. Loiko^{1, 2},
E. V. Tereshkin¹, K. B. Tereshkina¹, A. N. Popov³

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

² Federal Research Center "Fundamentals of Biotechnology", Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow

³ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble Cedex 9, France

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

The structural organization of DNA in "stressed" (with increased stress resistance), anabiotic and mummified cells obtained by introducing 4-hexylresorcinol in different concentrations at different stages of cell culture growth was studied using the synchrotron radiation diffraction technique. Experimental studies allow us to conclude that 4-hexylresorcinol is the initiator of the transition of cells into an anabiotic and mummified state in the stationary stage of growth. In the prestationary stage, in the studied concentration range, 4-hexylresorcinol initiates the transition of cells into a mummified state, but not into an anabiotic state, which indicates that DNA is unprepared for the crystallization process in these bacteria. The structure of DNA inside a cell in an anabiotic dormant state (almost complete absence of metabolism) and dormant state (starvation stress) coincide (form nanocrystalline structures). Data indicate the universality of DNA condensation or the universality of DNA protection by the Dps protein in the dormant state, regardless of the type of stress. The mummified state (complete absence of metabolism, irreversible to life) is very different in structure (has no order within the cell).

Keywords: DNA, *Escherichia coli*, 4-hexylresorcinol, anabiotic cells, mummified cells, synchrotron radiation diffraction.

REFERENCES

1. A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov, *Statistical physics of macromolecules* (AIP, New York, 1994).
2. S.C. Verma., Z. Qian, S.L. Adhya // PLoS. Genet. 2019. V. 15. № 12. e1008456.
<https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1008456>
3. O.V. Bukharin, A.L. Gintsburg, Yu.M. Romanova, and G. I. El'-Registan, *Bacterial Survival Mechanisms* (Meditsina, Moscow, 2005) [in Russian].
4. A.G. Tkachenko, *Molecular Mechanisms of Stress Responses in Microorganisms* (UrO RAN, Yekaterinburg, 2012) [in Russian].
5. E. Schrodinger. *What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell with mind and matter.* (Cambridge University Press, New York, 2013).
6. A. Minsky, E. Shimoni, D. Frenkiel-Krispin // Nat. Rev. Mol. Cell. Biol. 2002. V. 3. P. 50.
7. N.E. Suzina, A.L. Mulyukin, N.G. Loiko, A.N. Kozlova, V.V. Dmitriev, A.P. Shorokhova, V.M. Gorlenko, V.I. Duda, and G.I. El'-Registan, *Microbiology* V. 70. P. 667 (2001).
<https://doi.org/10.1023/A:1013183614830>
8. N. Loiko, Y. Danilova, A. Moiseenko et al. // PLoS ONE. 2020. V. 15. № 10.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231562>
9. D.O. Sinitsyn, N.G. Loiko, S.K. Gularyan et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 833.
<https://doi.org/10.1134/S1990793117050128>
10. Y.F. Krupyanskii., N.G. Loiko, D.O. Sinitsyn et al. // Crystallogr. Reports. 2018. V. 63. P. 594.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518040144>
11. Y.F. Krupyanskii, *Rus. J. of Phys. Chem. B* **15** (2), 326 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S199079312102007X>
12. Y.F. Krupyanskii, A.A. Generalova, V.V. Kovalenko, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17** (3), 517 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312303021122>
13. M.H. Zwietering, I. Jongenburger, F.M. Rombouts, K. van 't Riet // *Applied and Environmental Microbiology*. 1990. V. 56. № 6. P. 1875.
<https://doi.org/10.1128/aem.56.6.1875-1881.1990>
14. A. Moiseenko, N. Loiko, O.S. Sokolova, Y.F. Krupyanskii // *Methods in Molecular Biology*. 2022. V. 2516. P. 143.
https://doi.org/10.1007/978-1-0716-2413-5_9

УДК 542.06

ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И СВЧ-НАГРЕВА

© 2024 г. В. Н. Горшенёв¹, И. А. Маклакова², М. А. Яковлева^{1*}

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

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

*E-mail: lina.invers@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2023;
после доработки 12.10.2023;
принята в печать 20.10.2023

Предложен новый способ смешения растворов и суспензий, содержащих термодинамически не-смешивающиеся дисперсионные среды. Метод основан на использовании ультразвукового диспергирования и термостимулированного СВЧ-нагрева. Приведены результаты исследования ряда функциональных композитов, полученных при смешении растворов биodeградируемых полимеров в хлороформе с водными суспензиями природных полимеров. Рассмотрена возможность получения указанным способом полимерных композитов, допированных магнитными наночастицами и лекарственными препаратами. Установлено, что предложенный способ смешения позволяет совмещать суспензии полимеров различной природы в составе композитов, пригодных для создания пористых, гигроскопичных и магнитоуправляемых материалов для биомедицинского и экологического применения.

Ключевые слова: функциональные композиты, биосовместимые полимеры, тканевая инженерия, ультразвуковое диспергирование, СВЧ-нагрев.

DOI: 10.31857/S0207401X24070119

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на стыке физики и химии развивается перспективное направление — микроволновая химия [1–5]. Оно включает в себя химические превращения, связанные с использованием энергии микроволнового поля с электромагнитными волнами длиной от одного миллиметра до одного метра, с участием образцов материалов в твердой и жидкой фазах. В отличие от теплового нагрева за счет теплопередачи или нагрева под действием ультразвукового поля, микроволновое излучение способно в сотни раз ускорять многие химические реакции и вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. В связи с этим методы СВЧ-обработки широко используются для получения функциональных композитных материалов [6, 7].

Смешанные полимерные композиции, полученные из суспензий, в которых дисперсионные среды термодинамически не смешиваются друг

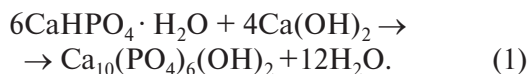
с другом, представляют большой интерес при создании гибридных материалов с новыми функциональными свойствами [8]. К возможным областям применения смешанных полимерных композиций, полученных в условиях ультразвукового диспергирования и микроволнового нагрева, можно отнести тканевую инженерию, в которой необходимо совмещение биоразлагаемых полимеров с различными лекарственными формами, а также композиты для решения экологических задач, в частности для удаления из водных сред нефтяных загрязнений и тяжелых металлов. Разработка новых способов и подходов к формированию пористых биокомпозитов в биологическом материаловедении обусловлена необходимостью получения материалов с широким спектром физико-химических и биологических свойств, которые могут быть обеспечены только за счет сочетания нескольких компонентов.

Цель данной работы — разработка способов смешения растворов полимеров и коллоидных

суспензий с термодинамически несмешивающимися дисперсионными средами в условиях ультразвукового диспергирования и СВЧ-нагрева, а также определение физико-химических характеристик и функциональных свойств полученных композиций.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При создании биокомпозитов для замещения дефектов костной ткани в настоящее время наиболее часто используются природные компоненты — коллаген и гидроксиапатит, которые в многочисленных экспериментах на животных показали не только превосходную биосовместимость, но и способность стимулировать костеобразование и служить матрицей для формирующейся костной ткани [9, 10]. Для изготовления кальций-фосфатных пористых биокомпозитов в работе была синтезирована суспензия частиц гидроксиапатита (ГАП) по реакции



Кальций-фосфатные композиты получали путем смешения синтезированных частиц ГАП с водными суспензиями коллагена, альгината натрия и растворами ряда биodeградируемых полимеров (полилактида (ПЛА), поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) и поликапролактона (ПКЛ)) в хлороформе. Для приготовления биокомпозитов на основе биodeградируемых полимеров применяли мелкодисперсный порошок ПГБ производства компании Biomer (Germany) с молекулярной массой $M_w = 2.5 \cdot 10^5$ и плотностью $d = 1.248 \text{ г/см}^3$, гранулы ПЛА марки 4032D производства компании Nature Works (USA) с $M_w = 1.7 \cdot 10^5$, $d = 1.27 \text{ г/см}^3$ и ПКЛ производства компании Flexstep (Китай). Растворы полимеров с концентрацией 7–8% в хлороформе смешивали с кальций-фосфатными концентратами, которые синтезировались по реакции (1).

Для приготовления растворов полимеров использовали органические растворители отечественного производства (хлороформ и метилэтилкетон), имеющие класс чистоты не ниже “х.ч.”, а также фторопластовый лак марки ЛФ-32ЛН (Профизолит, Россия) и фторопласт Ф-62 (Пластполимер, Россия). Смешение применяемых в работе термодинамически несмешиваемых жидкостей (в частности, вода/хлороформ) проводили

в ультразвуковом (УЗ) поле с применением УЗ-диспергатора УЗДН-А с рабочей частотой 22 кГц. После УЗ-диспергирования полученные в результате смешения композиции пастообразной консистенции помещали в формы и удаляли жидкие фазы при нагревании под действием микроволнового излучения в СВЧ-печи (модель R-4A82, SHARP) мощностью 800 Вт на частоте 2.45 ГГц.

Смешение компонентов различной природы в условиях ультразвукового диспергирования и микроволнового нагрева осуществляли по одной из трех разработанных схем смешения, выбираемых в зависимости от характеристик смешиваемых компонентов и предполагаемых областей применения получаемого функционального композита.

По **первой** схеме смешение жидких композиций проводили в условиях ультразвукового (или роторно-пульсирующего) диспергирования. После смешения компонентов в течение 1–3 мин в УЗ-поле жидкие фазы из смеси удалялись путем нагрева в СВЧ-печи. Быстрый нагрев смеси приводил к удалению жидкости и образованию пор в композите.

По **второй** схеме УЗ-смешение проводили по аналогии с получением эмульсий так, что компонент с меньшей температурой кипения диспергировался в жидкости с большей температурой кипения (или в жидкости с меньшей величиной дипольного момента).

По **третьей** экспериментальной схеме смешение проводили путем построения конструкции, в которой нижний слой получали в условиях УЗ-диспергирования смешиваемых компонентов (по первой схеме), а на нижний слой наслаивался верхний слой с большей температурой кипения и меньшей плотностью. Верхний слой жидкости при этом может состоять из водорастворимых мономеров и участвовать в процессе смешения с компонентами нижнего слоя при выбросе его на поверхность верхнего слоя.

Регистрацию результатов смешения проводили с применением оптической и электронной микроскопии и спектроскопии в видимой и ИК-областях. Оптические микрофотографии образцов в режимах пропускания и отражения были получены на бинокулярном оптическом микроскопе BS-702B, оснащенном цифровой USB-камерой

Altami UCMOS08000KPB с программным обеспечением Altami Studio 3.4.0.

Электронные микрофотографии поверхности и срезов композитов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-T330A производства компании JEOL (Japan) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Предварительная подготовка образцов включала напыление тонкого слоя золота (~ 10 нм) на установке вакуумного напыления JFC-1500 (JEOL, Japan). Регистрация изображения проводилась по синхронизированной схеме, разработанной П.Л. Александровым [11, 12], с использованием камеры PowerShot A590 IS производства компании Canon (Japan), управлявшейся с пульта электронного микроскопа.

В биокомпозитах, полученных путем смешения биodeградируемых полимеров с лекарственными препаратами — антиоксидантом меланином и фотосенсибилизатором хлорином (*N*-диметил-глюкаминовая соль хлорина e_6 — препарат Фотодитазин®), после выдержки в условиях деградации в модельных растворах определяли скорость высвобождения лекарственных веществ и сохранность их биологической активности. Выход препаратов из полученных пористых композиций в форме пленок оценивали методом УФ-спектрометрии. Спектры поглощения надосадочной жидкости записывали с использованием спектрофотометра UV-1700 производства компании Shimadzu (Japan) в кювете объемом 3 мл с длиной оптического пути $l = 1$ см. В качестве раствора сравнения использовали фосфатный буфер ($\text{pH} = 7.4$) с добавлением азидата натрия (NaN_3 , 0.2 г/100 мл). Этот раствор является модельной средой для деградации биокомпозитов. Точную навеску пленки помещали в термостат при 37°C . Затем, с интервалом в несколько дней, записывали спектры поглощения растворов. Содержание хлорина в растворе оценивали по интенсивности поглощения на длине волны $\lambda = 405$ нм, содержание меланина — на длине волны $\lambda = 450$ нм [13].

Антирадикальную активность меланина определяли с помощью гомогенной гидрофильной хемилюминесцентной системы, состоящей из гемоглобина, пероксида водорода и люминола [14, 15]. В качестве измеряемых параметров были взяты латентный период достижения максимальной интенсивности свечения и амплитуда свечения без и в присутствии ингибитора. Кинетику

хемилюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре RF 5301PC производства компании Shimadzu (Japan) на длине волны люминесценции $\lambda = 470$ нм при комнатной температуре. В качестве контроля использовали буферный раствор без добавления биоактивных компонентов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза частиц гидроксиапатита по реакции (1) в суспензии природного полимера — коллагена [9, 10] — и удаления жидкости из композита под действием микроволнового излучения в СВЧ-печи были изготовлены пористые органоминеральные композиты для замещения дефектов костной ткани (рис. 1) [16, 17].

Для улучшения прочностных свойств композитов на основе природных полимеров (коллагена, альгината натрия и других) и увеличения времени их биodeградации были изготовлены смешанные биокомпозиты на основе природных и синтетических биodeградируемых полимеров.

Применяемые синтетические полимеры растворимы в хлороформе, а природные полимеры — в воде, поэтому смешение суспензий полимеров проводили в условиях ультразвукового диспергирования. В результате смешения природных и синтетических полимеров с водными суспензиями частиц гидроксиапатита по первой экспериментальной схеме были получены смешанные пористые кальций-фосфатные композиты. Смешение 7%-ных растворов полимеров в хлороформе с 3%-ным водным раствором альгината натрия производили в ультразвуковом поле, а высушивание смешанных композиций проводили в СВЧ-печи. После удаления жидких сред из смешанных композиций были получены пористые образцы сме-

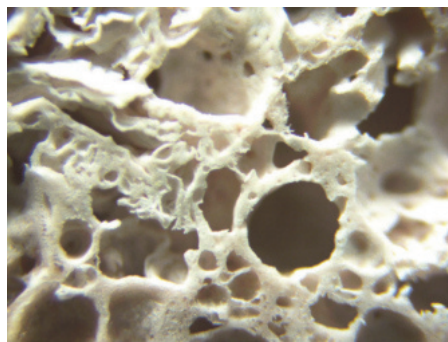


Рис. 1. Пористый образец композита коллаген/гидроксиапатит, полученный по первой схеме удаления жидкой фазы.

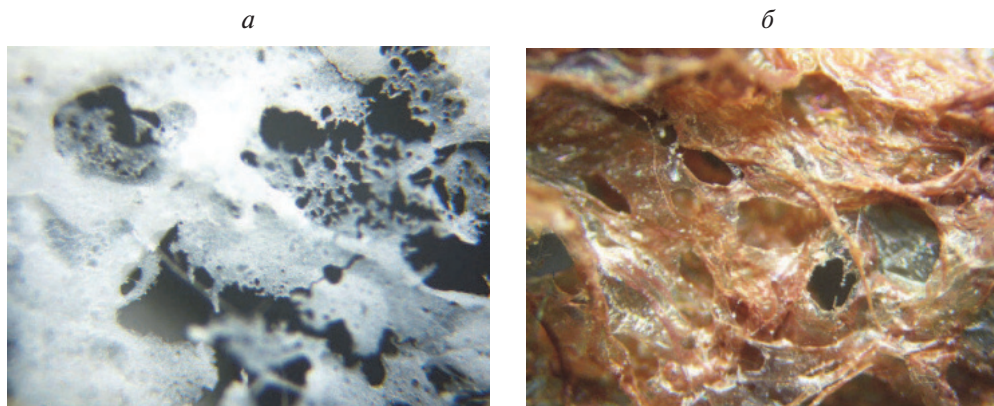


Рис. 2. Микрофотографии образцов, образовавшихся на водной поверхности в результате СВЧ-нагрева суспензий: *а* – образец из волокон ПГБ, *б* – образец из волокон ПГБ, допированных красителем (тетрафенилпорфирином).

шанных полимерных композитов, которые представляют большой интерес для тканевой инженерии при построении конструкций для замещения дефектов костной ткани.

В результате смешения полимерных компонентов по второй и третьей экспериментальным схемам также были получены пористые образцы биodeградируемых полимеров. После диспергирования в воде 7%-ного раствора ПГБ в хлороформе в течение 3 мин и последующего быстрого нагрева за счет поглощения СВЧ-энергии с удалением органического растворителя происходит формирование пористых образцов ПГБ белого цвета (рис. 2*а*). Аналогичный образец, допированный красителем (тетрафенилпорфирином), был изготовлен для визуализации выброса смеси компонентов из-под слоя воды при нагревании под действием СВЧ-излучения (рис. 2*б*). За 30 с СВЧ-нагрева произошел выброс образца с красителем на поверхность водной фазы.

В условиях УЗ-диспергирования и микроволнового нагрева были изготовлены образцы биodeградируемых композитов с лекарственными соединениями (фотосенсибилизатором и биоантиоксидантом). В результате смешения суспензий по третьей экспериментальной схеме в верхнем слое жидкости можно растворять полимерные компоненты, которые входят в состав смешанного композита. При таком подходе вылетающий из нижнего слоя полимер вместе с кипящим растворителем смешивается с компонентами верхнего слоя жидкости. По такой схеме эксперимента на слой 8%-ного раствора ПКЛ в хлороформе наливается слой 1%-ного раствора поли-*N*-винилпирролидона (ПВП) в воде, содержащего 25 мМ хлорина e_6 (препарат Фотодитазин®). В результате

нагрева в СВЧ-печи в течение 30 с на поверхности верхнего слоя образовался смешанный композит.

Второй смешанный композит на основе ПЛА (7%-ный раствор в хлороформе) и ПВП (1%-ный раствор в воде с 50 мМ хлорина e_6) был получен путем смешения одинаковых количеств по массе компонентов в УЗ-поле и последующего нагрева в СВЧ-печи в течение 60 с. В результате нагрева произошел выброс композита на верхний слой воды. Для обоих смешанных композитов спектральными методами была изучена кинетика высвобождения препарата из полимерной матрицы и перехода его в буферный раствор (рис. 3).

Из спектров, представленных на рис. 3*а*, видно, что основной максимум поглощения, характерный для хлорина e_6 (405 нм), сохранился в обоих образцах, но его полуширина значительно увеличилась, а интенсивность на длине волны $\lambda = 665$ нм, напротив, заметно снизилась по сравнению со спектром поглощения исходного препарата [18]. Это может свидетельствовать об агрегации и частичной фотодеструкции хлорина в процессе приготовления образцов и по мере высвобождения его из полимерной матрицы. Аналогичное поведение наблюдалось для ряда тетрапирролов в полимерных пленках [19, 20]. Из данных, представленных на рис. 3*б*, можно видеть, что скорость высвобождения препарата для образца 1 в 2.7 раза выше, чем для образца 2, что может быть связано с меньшей плотностью и более низкой температурой плавления композиций на основе ПКЛ, обладающих более оптимальными диффузионными характеристиками для иммобилизации и высвобождения лекарственных средств.

Также было зарегистрировано высвобождение антиоксиданта меланина из смешанной компо-

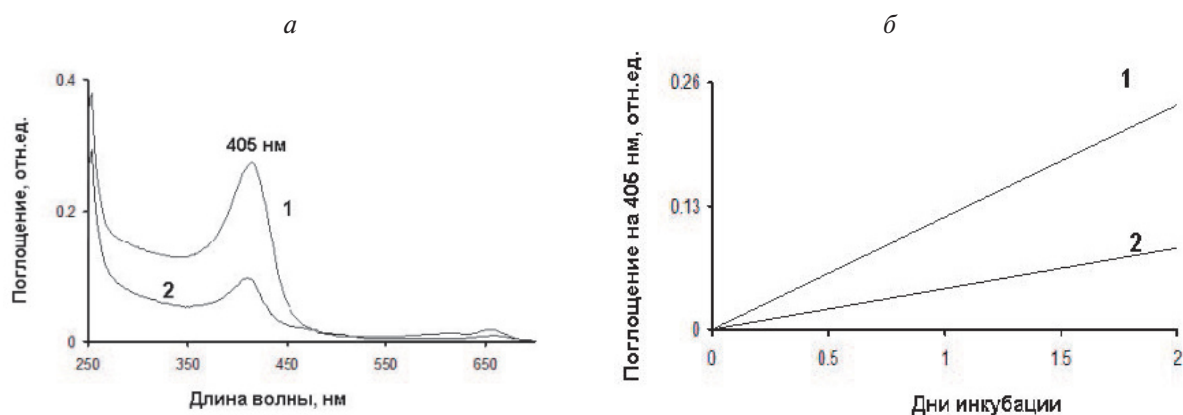


Рис. 3. *а* – Спектры поглощения хлорина на второй день инкубации образцов полимерных композитов; *б* – зависимость выхода хлорина из образцов композитов от времени инкубации в буферном растворе при температуре 37 °С; 1 – образец ПКЛ + ПВП + хлорин, 2 – образец ПЛА + ПВП + хлорин.

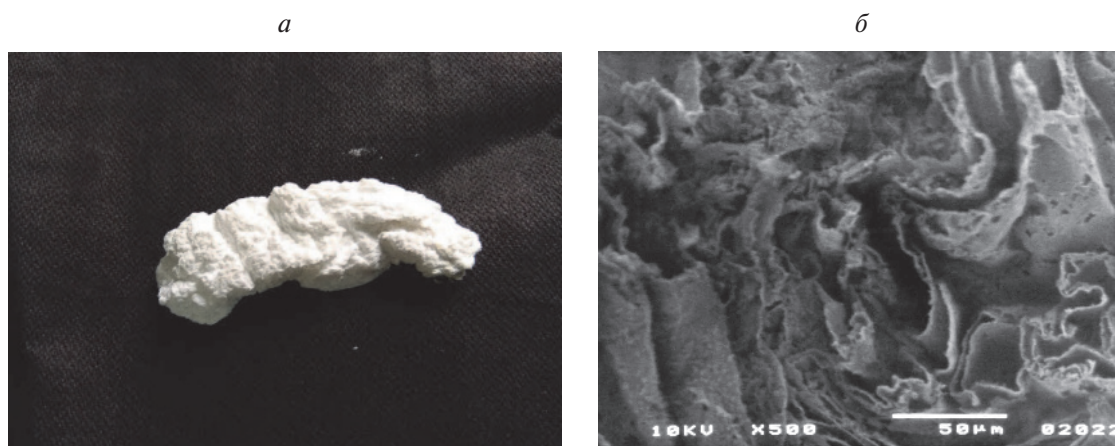


Рис. 4. *а* – Внешний вид вспененного образца сополимера Ф-62 после высушивания, *б* – электронная микрофотография среза образца сополимера.

зиции меланина с ПГБ и его перехода в буферный раствор. После выхода из полимерной матрицы меланин эффективно тушит люминесценцию люминола приблизительно в 3 раза, что свидетельствует о сохранении его антиоксидантных свойств в составе смешанной композиции [13].

Смешение термодинамически несмешиваемых коллоидных суспензий типа вода/хлороформ можно осуществлять с различными полимерными суспензиями в условиях УЗ-диспергирования и микроволнового нагрева и получать образцы материалов с новыми функциональными свойствами. Так, при диспергировании в УЗ-поле 5 г фторопластового лака в 20 г воды и нагреве в СВЧ-печи в течение 60 с образовалась фторопластовая пленка на поверхности воды весом до 0.4 г. Фторопластовая пленка имела характерные полосы в ИК-спектрах: мода CF_2 – пики при 1198, 741, 332, 439 см^{-1} , мода $\text{C}-\text{C}$ – при 1290 см^{-1} .

Еще одним примером получения вспененного образца фторопласта Ф-62 (сополимер дифторэтилена с гексафторпропиленом с мольным отношением сомономеров 93/7) является диспергирование 5 мл 10%-ного раствора Ф-62 в метилэтилкетоне (МЭК) в 20 мл воды, которая является осадителем для данного класса полимеров. Суспензию белого цвета после диспергирования нагревали в течение 1 мин в СВЧ-печи. В результате образовался вспененный образец сополимера Ф-62 с неупорядоченной надмолекулярной структурой, представленный на рис. 4.

При диспергировании 5%-ного раствора Ф-62 в МЭК в суспензии магнитной жидкости (дисперсные частицы магнетита в буферном растворе, полученные по методике, описанной ранее [21]) и последующем микроволновом нагреве был получен смешанный полимерный композит с включением частиц магнетита. На рис. 5 представлены

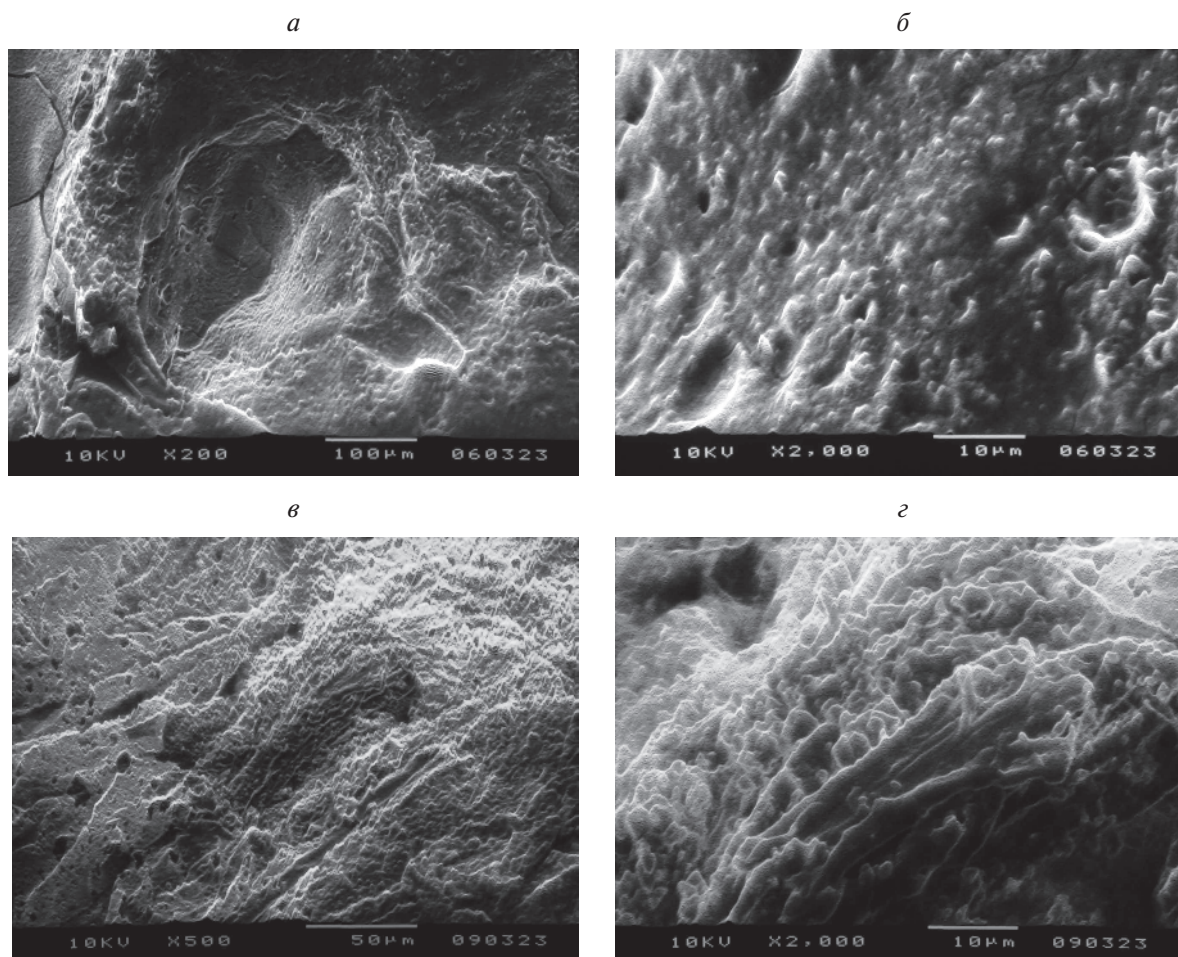


Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов исходного сополимера Ф-62 (а, б) и его композита с магнитными частицами (в, г) после СВЧ-обработки.

электронные микрофотографии образцов исходного сополимера Ф-62 (рис. 5а, б) и его композита с магнитными частицами (рис. 5в, г) после СВЧ-обработки. Подобные композиты, сочетающие в себе сегнетоэлектрические свойства фторопласта [22] и ферромагнитные свойства допанта, относятся к мультиферроикам [23–26] и могут быть использованы для создания различных магнито-электрических устройств [27–29].

Новый подход к смешению полимерных компонентов в различных по природе дисперсионных средах был апробирован при смешении раствора фторопласта с водной композицией для полимеризации акриламидного геля (ПААГ). В результате микроволнового нагрева в течение 1 мин произошло образование композита, состоящего из смеси фторопласта и полиакриламида. Вспененная полимерная композиция применялась для сорбции 1 М раствора хлорида кобальта (II) за счет набухания полиакриламида. При этом ги-

дрофобная часть композита за счет фторопластового компонента удерживала образец на поверхности раствора. При набухании в течение 40 мин вес образца увеличился в 22 раза, а после высушивания под действием СВЧ-излучения в течение 1 мин он уменьшился на 80%. Впоследствии полученный образец помещался в раствор восстановителя (NaBH_4) для придания ему ферромагнитных свойств.

На рис. 6 представлены фотографии образцов после набухания полученного полимерного композита в растворе хлорида кобальта (II) (рис. 6а) и его последующего взаимодействия с боргидридом натрия (рис. 6б). Восстановленный образец обладал ферромагнитными свойствами, что позволяет использовать полученные композиты в экологических целях для эффективной сорбции и последующей магнитоуправляемой транспортировки загрязнителей водной среды [30–33].

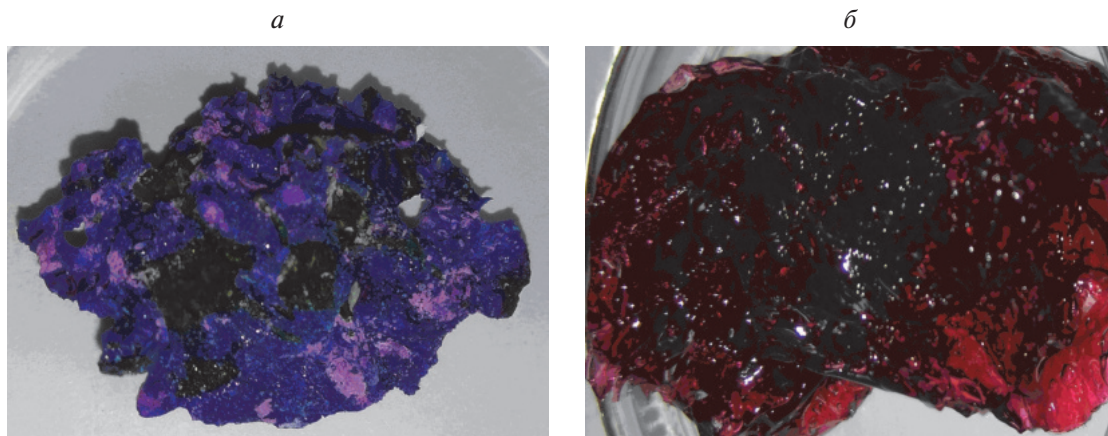


Рис. 6. Образцы композита ПААГ с фторопластом: *а* — гель после набухания в растворе хлорида кобальта, *б* — образец после помещения в раствор NaBH_4 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено несколько способов смешения полимерных суспензий с термодинамически не смешивающимися дисперсионными средами в условиях ультразвукового диспергирования и СВЧ-нагрева. Смешанные полимерные суспензии использованы для получения композиций с новыми функциональными свойствами, в частности гибридных органоминеральных материалов на основе биоразлагаемых полимеров для регенерации костной ткани, магнитоуправляемых композитов на основе сегнетоэлектрических сополимеров, а также смешанных полимерных композиций с биологически активными соединениями, обеспечивающих постепенное высвобождение лекарственных препаратов, иммобилизованных в полимерной матрице.

Авторы выражают признательность с.н.с. О.В. Градову за возможность исследования образцов в ЦКП мультипараметрической микроскопии и с.н.с. М.А. Градовой за предоставление реактивов и помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFZE-2022-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galema S.A. // Chem. Soc. Rev. 1997. V. 26. № 3. P. 233. <https://doi.org/10.1039/CS9972600233>
2. Gawande M.B., Shelke S.N., Zboril R., Varma R.S. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 4. P. 1338. <https://doi.org/10.1021/ar400309b>
3. Кубракова И.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n04ABEH000699>
4. Abramovich R.A. // Org. Prep. Proced. Int. 1991. V. 23. P. 685.
5. Gradov O.V., Gradova M.A. // Chemosensors. 2019. V. 7. № 4. P. 48. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7040048>
6. Bogdal D., Prociak A., Michalowski S. // Curr. Org. Chem. 2011. V. 15. № 2. P. 178. <https://doi.org/10.2174/138527211793979835>
7. Bogdal D., Bednarz S., Matras-Postolek K. // Adv. Polym. Sci. 2015. V. 274. P. 241. https://doi.org/10.1007/12_2014_296
8. Горшенев В.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 71. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020055>
9. Горшенев В.Н., Телешев А.Т., Ершов Ю.А. и др. Способ получения пористого костного биокомпозита: Патент РФ № 2482880 // Б.И. 2013. № 15.
10. Горшенев В.Н., Ершов Ю.А., Телешев А.Т. и др. // Мед. техника. 2014. Т. 1. № 283. С. 30.
11. Maklakova I.A., Gradov O.V., Gradova M.A., Aleksandrov P.L. // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 660. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.660>
12. Градов О.В., Александров П.Л., Градова М.А. // Прогр. системы и вычислит. методы. 2019. № 4. С. 125. <https://doi.org/10.7256/2454-0714.0.0.31379>
13. Яковлева М.А., Горшенев В.Н., Донцов А.Е., Ольхов А.А. // Технологии живых систем. 2022. Т. 19. № 4. С. 5. <https://doi.org/10.18127/j20700997-202204-05>
14. Porębska-Budny M., Sakina N.L., Stępień K.B., Dontsov A.E., Wilczok T. // Biochim. Biophys. Acta (BBA) — General Subjects. 1992. V. 1116. № 1. P. 11. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(92\)90121-a](https://doi.org/10.1016/0304-4165(92)90121-a)
15. Теселкин Ю.О., Бабенкова И.В., Любичкий О.Б., Клебанов Г.И., Владимиров Ю.А. // Вопр. мед. химии. 1998. Т. 44. № 1. С. 70.
16. Горшенёв В.Н., Градов О.В., Градова М.А. // Гены и клетки. 2019. Т. 14. № S1. С. 68. <http://doi.org/10.23868/gc122415>

17. Горшенёв В.Н., Ольхов А.А., Градов О.В., Градова М.А., Александров П.Л. // Гены и клетки. 2019. Т. 14. № S1. С. 69.
<https://doi.org/10.23868/gc122418>.
18. Клименко И.В., Лобанов А.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 13.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X18010077>
19. Клименко И.В., Градова М.А., Градов О.В., Биби-ков С.Б., Лобанов А.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 43.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20050076>
20. Kochervinskii V.V., Gradova M.A., Gradov O.V. *et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 3. P. 564.
<https://doi.org/10.3390/nano13030564>
21. Коварский А.Л., Сорокина О.Н., Горшенев В.Н., Тихонов А.П. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 2. С. 364.
22. Кочервинский В.В., Градов О.В., Градова М.А. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 11. С. RCR5037.
23. Spaldin N.A., Ramesh R. // Nat. Mat. 2019. V. 18. № 3. P. 203.
<http://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>
24. Lottermoser T., Meier D. // Phys. Sci. Rev. 2020. V. 6. № 20200032.
<https://doi.org/10.1515/psr-2020-0032>
25. Prasad P.D., Hemalatha J. // Mat. Res. Exp. 2019. V. 6. № 094007.
26. Newacheck S., Singh A., Youssef G. // Smart Mat. Struct. 2021. V. 31. № 015022.
27. Palneedi H., Annapureddy V., Priya S., Ryu J. // Actuators. 2016. V. 5. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.3390/act5010009>
28. Andrew J.S., Starr J.D., Budi M.A. // Scripta Mat. 2014. V. 74. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.09.023>
29. Lu X., Liu J., Zhao J., Wang M., Pan Z. // J. Alloys Compd. 2022. V. 918. № 165772.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165772>
30. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>
31. Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 85.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21040026>
32. Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060157>
33. Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 29.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21020102>

POROUS POLYMER COMPOSITIONS BASED ON MIXED COLLOIDAL SUSPENSIONS UNDER ULTRASONIC DISPERSION AND MICROWAVE HEATING

V. N. Gorshenev¹, I. A. Maklakova², M. A. Yakovleva^{1, *}

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: lina.invers@gmail.com

A new method for mixing solutions and suspensions containing thermodynamically immiscible dispersion media based on the use of ultrasonic dispersion and thermally stimulated microwave heating has been proposed. The results of a study of a number of functional composites obtained by mixing solutions of biodegradable polymers in chloroform with aqueous suspensions of natural polymers are presented. The possibility of obtaining polymer composites doped with magnetic nanoparticles and drugs by this method is considered. It has been established that the proposed method of mixing makes it possible to combine suspensions of polymers of different nature in the composition of composites suitable for creating porous, hygroscopic and magnetically controlled materials for biomedical and environmental applications.

Keywords: functional composites, biocompatible polymers, tissue engineering, ultrasonic dispersion, microwave heating.

REFERENCES

1. S.A. Galema, *Chemical Society Reviews*. **26**(3), 233 (1997).
<https://doi.org/10.1039/CS9972600233>
2. M.B. Gawande, S.N. Shelke, R. Zboril, R.S. Varma, *Accounts of Chemical Research*. **47**(4), 1338 (2014).
<https://doi.org/10.1021/ar400309b>
3. I.V. Kubrakova, *Successes of Chemistry*. **71**(4), 327 (2002).
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n04ABEH000699>
4. R.A. Abramovich, *Org. Prep. Proced. Int.* **23**, 685 (1991).
5. O.V. Gradov, M.A. Gradova, *Chemosensors*. **7**(4), 48 (2019).
<https://doi.org/10.3390/chemosensors7040048>
6. D. Bogdal, A. Prociak, S. Michalowski, *Current Organic Chemistry*. **15**(2), 178 (2011).
<https://doi.org/10.2174/138527211793979835>
7. D. Bogdal, S. Bednarz, K. Matras-Postolek, *Advances in Polymer Science*. **274**, 241–294 (2015).
https://doi.org/10.1007/12_2014_296
8. V.N. Gorshenev, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **13** (1), 165–169 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S1990793119010214/>
9. V.N. Gorshenev, A.T. Teleshev, Yu.A. Ershov, et al., *Method of obtaining a porous bone biocomposite* // Patent RF: 2482880. 2013.
10. V.N. Gorshenev, Yu.A. Ershov, A.T. Teleshev, et al., *Medical Technique*. **1**(283), 30 (2014).
11. I.A. Maklakova, O.V. Gradov, M.A. Gradova, P.L. Alexandrov, *Key Engineering Materials*. **899**, 660 (2021).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.660>
12. O.V. Gradov, P.L. Alexandrov, M.A. Gradova, *Program systems and computational methods*. **4**, 125 (2019).
<http://doi.org/10.7256/2454-0714.0.0.31379>
13. M.A. Yakovleva, V.N. Gorshenev, A.E. Dontsov, A.A. Olkhov, *Technologies of living systems*. **19**(4), 5 (2022).
<https://doi.org/10.18127/j20700997-202204-05>
14. M. Porębska-Budny, N.L. Sakina, K.B. Stępień, A.E. Dontsov, T. Wilczok, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*. **1116**(1), 11 (1992).
[https://doi.org/10.1016/0304-4165\(92\)90121-a](https://doi.org/10.1016/0304-4165(92)90121-a)
15. Yu.O. Teselkin, I.V. Babenkova, O.B. Lyubitsky, G.I. Klebanov, Yu.A. Vladimirov, *Questions of Medical Chemistry*. **44**(1), 70 (1998).
16. V.N. Gorshenev, O.V. Gradov, M.A. Gradova, *Genes and cells*. **14**(S1), 68 (2019).
<https://doi.org/10.23868/gc122415>
17. V.N. Gorshenev, A.A. Olkhov, O.V. Gradov, M.A. Gradova, P.L. Alexandrov, *Genes and cells*. **14**(S1), 69 (2019).
<https://doi.org/10.23868/gc122418>
18. I.V. Klimenko, A.V. Lobanov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **12**(1), 10 (2018).
<http://doi.org/10.1134/S1990793118010074>
19. I.V. Klimenko, M.A. Gradova, O.V. Gradov, S.B. Bibikov, A.V. Lobanov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **14**(3), 436 (2020).
<http://doi.org/10.1134/s1990793120030070>
20. V.V. Kochervinskii, M.A. Gradova, O.V. Gradov, et al., *Nanomaterials*. **13**(3), 564 (2023).
<https://doi.org/10.3390/nano13030564>
21. A.L. Kovarsky, O.N. Sorokina, V.N. Gorshenev, A.P. Tikhonov, *Journal of Physical Chemistry*. **81** (2), 364 (2007).
22. V.V. Kochervinskii, O.V. Gradov, M.A. Gradova, *Russian Chemical Reviews*. **91**(11), RCR5037 (2022).
23. N.A. Spaldin, R. Ramesh, *Nature Materials*. **18**(3), 203 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41563-018-0275-2>

24. T. Lottermoser, D. Meier, *Physical Sciences Reviews*. **6** (2), 20200032 (2020).
<https://doi.org/10.1515/psr-2020-0032>
25. P.D. Prasad, J. Hemalatha, *Materials Research Express*. **6** (9), 094007 (2019).
26. S. Newacheck, A. Singh, G. Youssef, *Smart Materials and Structures*. V. **31**(1), 015022 (2021).
27. H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu, *Actuators*. **5** (1), 9 (2016).
<https://doi.org/10.3390/act5010009>
28. J.S. Andrew, J.D. Starr, M.A. Budi, *Scripta Materialia*. **74**, 38 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.09.023>
29. X. Lv, J. Liu, J. Zhao, M. Wang, Z. Pan, *Journal of Alloys and Compounds*. **918**, 165772 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165772>
30. A.M. Zhukov, V.I. Solodilov, I.V. Tretyakov, E.A. Burakova, G.Yu. Yurkov, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **16** (5), 926 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312205013X>
31. M.I. Alymov, B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, V.A. Zelensky, N.M. Rubtsov, R.A. Kochetkov, A.S. Shchukin, I.D. Kovalev, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **15**(2), 352 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020135>
32. I.G. Kalinina, V.B. Ivanov, S.A. Semenov, V.V. Kazarin, O.A. Zhdanova, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **15** (3), 506 (2021).
<http://doi.org/10.1134/S1990793121030210>
33. V.Ya. Krivnov, D.V. Dmitriev, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **15**(1), 89 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S199079312101022X>