

Том 42, Номер 8

ISSN 0207-401X

Август 2023



# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал публикует статьи по следующей тематике:  
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 42, номер 8, 2023

---

---

## Горение, взрыв и ударные волны

**Беляев А.А., Ермолаев Б.С.**

Модель конвективного режима горения гранулированных смесей, используемых в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза 3

**Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.**

Кинетические модели горения бензина 12

**Кириленко В.Г., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А., Кусков М.Л.**

Механизм распространения горения в пористых нанотермитах 27

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

Воздушная газификация древесины при повышенном давлении в режиме фильтрационного горения 39

**Котов М.А., Лаврентьев С.Ю., Соловьев Н.Г., Шемякин А.Н., Якимов М.Ю.**

Влияние эффекта обтекания зоны энерговыделения на распространение волны светового горения 45

**Медведев С.П., Хомик С.В., Максимова О.Г., Андержанов Э.К., Иванцов А.Н., Михалкин В.Н., Тереза А.М.**

Имитация действия взрыва в ударной трубе с фокусирующим элементом 56

**Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Агапов А.А., Сафонов В.С.**

Параметры волн давления при разрыве подводных газопроводов 61

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

Структура ламинарного пламени в бедных смесях водорода с воздухом 68

**Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И., Шамшин И.О.**

Особенности воспламенения смесей водорода с углеводородами  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  над родием и палладием при давлениях 1–2 атм 74

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

Рекомбинационный механизм нагрева примесных микрочастиц в процессе инициирования низкотемпературного воспламенения 82

---

## Химическая физика наноматериалов

**Альмов М.И., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.**

Термическая стабильность пассивированных компактов из пирофорных нанодисперсных порошков железа 87

---

---



## МОДЕЛЬ КОНВЕКТИВНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. А. А. Беляев<sup>1\*</sup>, Б. С. Ермолаев<sup>1</sup>

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

\*E-mail: belyaevIHF@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 24.01.2023;

принята в печать 20.02.2023

Недавние публикации по горению гранулированной шихты, предназначенной для синтеза композиций на основе карбида титана, выявили значительные изменения характеристик и скорости горения при спутном потоке инертного газа. Авторы исследований связали эти изменения с конвективным режимом горения. В данной работе приведена теоретическая модель, которая позволяет анализировать вклад конвективной передачи тепла при горении гранулированной шихты в спутном потоке газа в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что в зависимости от расхода горячего газа, продуваемого сквозь гранулированный образец, возможны три режима горения. При отсутствии или небольшом расходе газа (на уровне  $1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  и ниже) роль конвекции незначительна, а фронт горения в основном плоский. При умеренных расходах (на уровне  $10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) влияние конвекции становится заметным, скорость горения возрастает вдвое, а фронт горения уже не является плоским, поскольку поверхностные слои гранул разогреваются быстрее, чем слои в центре. Наконец, при высоких расходах (на уровне  $50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) вклад конвекции становится преобладающим, скорость горения превышает базовую (в отсутствие обдува газом) более чем на порядок величины и происходит значительная перестройка структуры волны горения.

*Ключевые слова:* конвективное горение, гранулированная шихта, спутный поток газа, теплообмен, процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

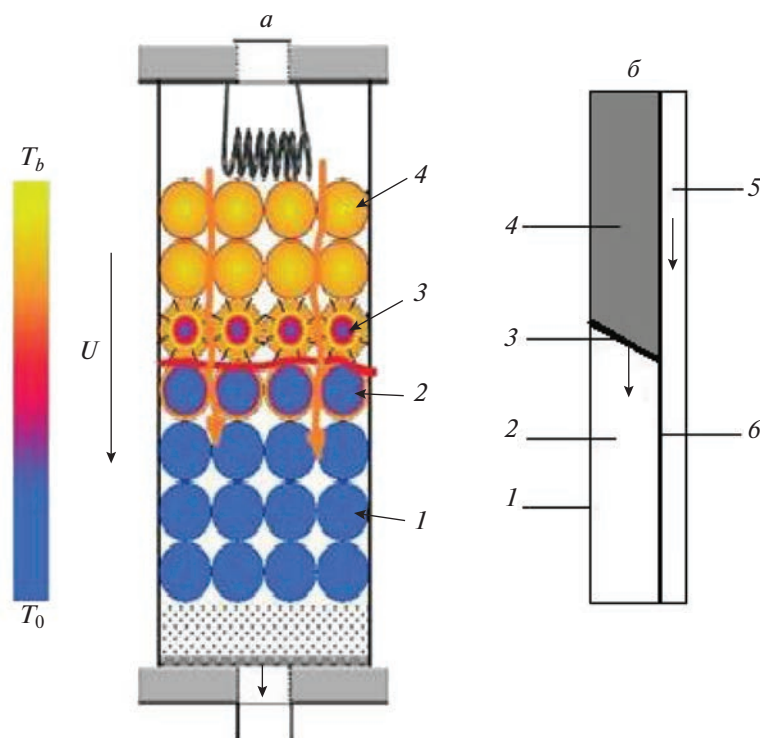
DOI: 10.31857/S0207401X23080034, EDN: NYJAKY

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в ряде публикаций [1–6] было показано, что при гранулировании исходной шихты, приготовленной для синтеза композиций на основе карбида титана, наблюдаются значительные изменения характеристик горения. Гранулы, сами по себе пористые, имеют типичный размер: 1 мм. Более высокая газопроницаемость гранулированной массы позволила выявить эффекты, напоминающие конвективный режим горения.

Теоретическое моделирование горения плотных порошкообразных энергетических материалов (ЭМ) при спутном потоке газообразных продуктов горения или внешнего газа проводилось в ряде работ (см., например, [7–10]). Всем этим моделям свойствен один и тот же недостаток: предполагается, что под действием кондуктив-

ного и конвективного источников тепла частицы ЭМ перед фронтом пламени прогреваются изотермически. Другими словами, в частицах отсутствует радиальное распределение температуры, к которому приводит конвективный прогрев частиц потоком газа. Исключением является статья [10], где среди нескольких моделей разного уровня приближения представлена трехтемпературная модель, в которой в дополнение к температурам газа и конденсированной фазы (к-фазы) принимается во внимание температура поверхности пор. Это позволило авторам учесть “неизотермичность” прогрева частиц к-фазы. Тем не менее в основе модели оставлена средняя для частиц ЭМ изотермическая температура, на которую накладывается произвольный параболический профиль распределения температуры в частице.



**Рис. 1.** *a* – Схема гранулированного образца, размещенного в камере сгорания: 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы, поверхность которых прогревается за счет конвекции от потока горячего газа; 3 – горящие и сгоревшие гранулы; 4 – спираль накалывания. *б* – Модель горения на уровне гранул, обтекаемых потоком горячего газа: 1 – ось симметрии цилиндрического столбика диаметром  $d$ ; 2 – ЭМ в исходном состоянии; 3 – фронт горения; 4 – горящий ЭМ или продукт его горения; 5 – поток газа; 6 – поверхность столбика.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В данной статье предложена модель, которая предназначена для анализа вклада конвективного потока тепла, поступающего от спутного газа, при горении гранулированного твердого ЭМ. Схема модели показана на рис. 1. Образец, составленный из одинаковых гранул ЭМ диаметром  $d$ , засыпается в цилиндрическую камеру сгорания длиной  $L$ . Горение инициируется по верхнему торцу и распространяется вниз со скоростью  $U$ . Через верхний торец в камеру поступает спутный газ, который нагревается до температуры горения и течет по порам вдоль образца, отдавая свое тепло гранулам и покидая камеру через нижний торец. Рисунок 1*a* показывает, как моделируется теплообмен между потоком газа в порах и отдельными гранулами образца. Цепочки гранул в направлении горения заменяются столбиками, имеющими диаметр, равный диаметру гранул. Газ течет вдоль столбика в кольцевой обойме, характеристики которой определяются пористостью гранулированного образца и диаметром гранул.

Ниже приводятся уравнения модели, максимально упрощенные для более наглядного выде-

ления вклада конвекции в горение гранулированного ЭМ. Далее дается решение системы уравнений модели, приводятся краткое обсуждение результатов расчетов и выводы работы.

## УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Система дифференциальных уравнений модели включает двумерное уравнение теплопроводности для столбика ЭМ в координатах  $z \{0, L\}$ ,  $r \{0, d/2\}$ , уравнение для скорости экзотермического превращения ЭМ, а также одномерные уравнения неразрывности и сохранения энергии для газа и уравнение фильтрации Дарси:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{r} \frac{\partial(r \partial T_s)}{\partial r^2} + \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + H \rho_s \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\eta A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g u_g)}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

$$\rho_g c_v \frac{\partial T_g}{\partial t} + \rho_g u_g c_v \frac{\partial T_g}{\partial z} + P \frac{\partial u_g}{\partial z} = -A_s \alpha (T_g - T_{sd}) / \phi, \quad (4)$$

$$u_g = -\frac{K}{\mu_g} \frac{\partial P}{\partial z}. \quad (5)$$

Здесь использованы следующие обозначения:  $t$  – время;  $z$  – координата вдоль оси цилиндра;  $r$  – радиальная координата;  $T$  – температура;  $\eta$  – массовая доля твердого вещества;  $\rho$  – плотность;  $u$  – скорость;  $P$  – давление;  $A_s$  – удельная поверхность гранул;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена между фазами;  $\phi$  – пористость образца, рассчитанная по объему газовых промежутков между гранулами;  $\lambda$  – теплопроводность;  $A$ ,  $E$  и  $H$  – предэкспоненциальный множитель, энергия активации и тепловой эффект химической реакции, соответственно;  $R$  – газовая постоянная;  $K$  – коэффициент газопроницаемости;  $\mu$  – вязкость;  $c_v$  – теплоемкость газа при постоянном объеме; индекс “ $s$ ” относится к твердому веществу (к-фаза), “ $sd$ ” – к боковой поверхности цилиндра, “ $g$ ” – к газу.

Для скорости экзотермического превращения использовано уравнение брутто-кинетики первого порядка. Теплофизические свойства к-фазы и ее плотность приняты постоянными. Химическое превращение не изменяет их величины. Следует отметить, что гранулы имеют пористость, которая по условию задачи не участвует в фильтрации газа. Поэтому в качестве плотности к-фазы в модели использована средняя плотность гранул. Также приняты постоянными теплоемкость и коэффициенты переноса газа. К системе (1)–(5) следует добавить уравнение состояния идеального газа и формулы для удельной поверхности гранул и коэффициента теплообмена. Для последней величины использована простейшая степенная зависимость числа Нуссельта от числа Рейнольдса:

$$\rho_g T_g = \frac{PW_g}{R}, \quad (6)$$

$$A_s = \frac{6(1-\phi)}{d}, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g \text{Nu}}{d}, \quad \text{Nu} = B \text{Re}^m, \quad \text{Re} = \frac{\rho_g u_g d}{\mu_g}. \quad (8)$$

Граничные условия:

$$z = 0, \quad T_g = T_b, \quad \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0; \quad (9)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0; \quad (10)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0; \quad (11)$$

$$r = d/2, \quad \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} = \alpha(T_g - T_{sd}). \quad (12)$$

Начальные условия:

$$t = 0, \quad T_g = T_s = \begin{cases} T_b & \text{при } z \leq L_0, \\ T_0 & \text{при } z > L_0, \end{cases} \quad (13)$$

$$\eta = \begin{cases} 0 & \text{при } z \leq L_0, \\ 1 & \text{при } z > L_0. \end{cases}$$

Здесь  $T_0$  – начальная температура;  $T_b = T_0 + H/c_s$  – температура горения ЭМ;  $L_0$  – длина участка образца, заданного горящим в начальный момент времени. В расчетах принималось, что  $L_0 = 0.02L$ .

Прежде чем приступить к решению предложенной системы уравнений, мы решили ввести несколько дополнительных упрощений. Во-первых, согласно условиям опытов течение газа в образце имеет скорости на уровне 1–10 м/с, т.е. является существенно дозвуковым. Скорости фронта волны горения еще ниже, по крайней мере, на 2 порядка величины. Поэтому первым слагаемым уравнения (3) можно пренебречь. Интегрируя по  $z$ , получим, что расход газа,  $Q$ , есть постоянная величина:

$$\rho_g u_g = Q = \text{const}. \quad (14)$$

Во-вторых, перепад давления вдоль образца в опытах не превышал 0.1 МПа. Поэтому вместо уравнения фильтрации мы решили использовать условие постоянства давления:

$$P = P_0 = \text{const}. \quad (15)$$

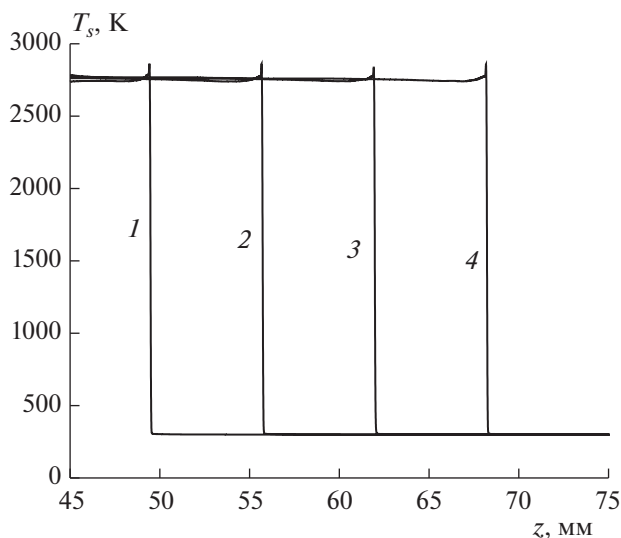
Формулы (14) и (15) используются вместо уравнений (3) и (5). Учитывая (6), (14) и (15), уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{\rho_b c_v T_b}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + Q c_v \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{PQ}{\rho_b T_b} \frac{\partial T_g}{\partial z} = -A_s \alpha (T_g - T_{sd}) / \phi, \quad (16)$$

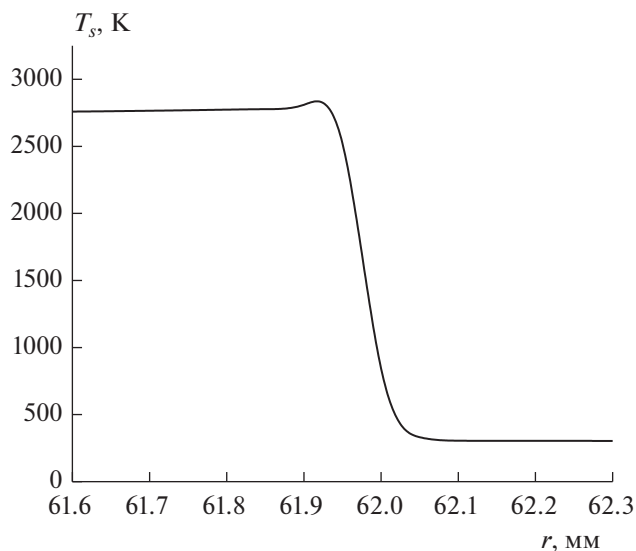
где

$$\rho_b = \frac{PW_g}{RT_b}.$$

При численной реализации модели для нахождения решения использовался метод прогонки. Шаг по времени выбирался в зависимости от сходимости итераций на каждом временном слое. Были рассмотрены два вида конечно-разностных сеток по пространству: с постоянным шагом по обеим пространственным координатам и динамически адаптирующаяся к решению сетка в направлении оси  $z$  с постоянным шагом в поперечном направлении. Для выбранных параметров разница в счете была незначительной, поэтому расчеты проводились на постоянной сетке по пространству, количество узлов сетки в продольном направлении было равно 2001, а в поперечном – 21.



**Рис. 2.** Профили температуры вдоль образца на оси симметрии ( $r=0$ ) в различные моменты времени  $t$  в с: 0.15 (1), 0.17 (2), 0.19 (3) и 0.21 (4). Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .



**Рис. 3.** Профиль температуры вдоль образца на оси симметрии ( $r=0$ ) в момент времени  $t = 0.19$  с. Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .

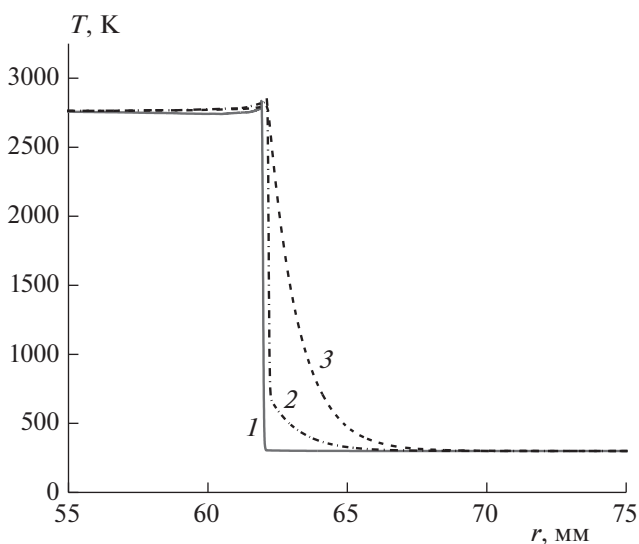
## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили при следующих значениях входных параметров задачи:  $d = 1 \text{ мм}$ ,  $L = 100 \text{ мм}$ ,  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $T_b = 3000 \text{ К}$ ,  $P_0 = 0.15 \text{ МПа}$ ,  $c_s = 560 \text{ Дж/кг/К}$ ,  $\rho_s = 1000 \text{ кг/м}^3$ ,  $\lambda_s = 1 \text{ Дж/м} \cdot \text{К} \cdot \text{с}$ ,  $\phi = 0.5$ ,  $H = 1.5 \text{ МДж/кг}$ ,  $E = 30 \text{ ккал/моль}$ ,  $A = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $c_v = 740 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$ ,  $W_g = 28 \text{ г/моль}$ ,  $B = 0.2$ ,  $m = 1$ . Расход газа  $Q$  был выбран в качестве основного параметра задачи, который варьировался в широких пределах, от 0 до  $50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ , с тем чтобы установить влияние конвективной передачи тепла на механизм и структуру волны горения. Номинальное значение параметра, используемое в экспериментах, составляет  $Q = 1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .

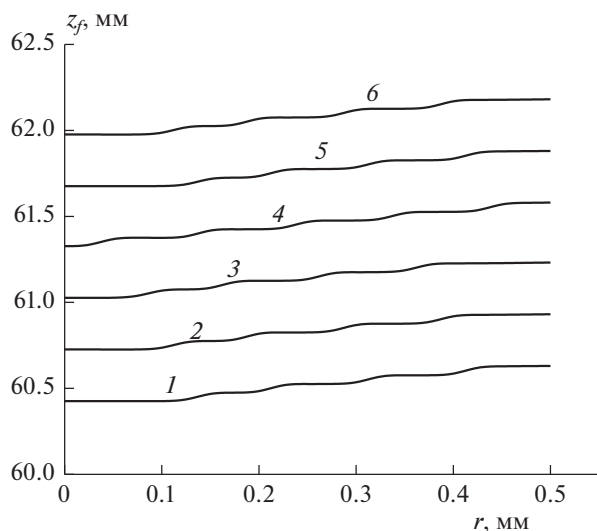
На рис. 2–5 приведены результаты расчетов для варианта, который демонстрирует явно выраженный эффект конвективной передачи тепла. Расчет выполнен при  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ . На рис. 2 приведены профили температуры вдоль образца на оси симметрии ( $r = 0$ ), в различные моменты времени с интервалом в 20 мс. Профили практически одинаковые и отражают выход волны горения на стационарный режим. Один из профилей температуры в большем масштабе приведен на рис. 3. Форма профиля типична для волны горения. Основной рост температуры приходится на участок длиной около 50 мкм.

В качестве фронта волны горения выберем точку, в которой температура равна  $T_f = (T_b - T_0)/2$ . Тогда скорость волны горения на установившемся режиме составит 312 мм/с.

На рис. 4 приведены профили температуры, взятые в некоторый момент времени ( $t = 0.19$  с) в трех характерных позициях: в к-фазе на оси симметрии при  $r = 0$ , на поверхности при  $r = d/2$  и в газе. Видно, что профиль на поверхности, разделяющей к-фазу и газ, существенно отличается от профиля на оси симметрии: заметный рост температуры начинается раньше, и сам профиль сдвинут по оси  $z$ . Разница температур между газом и поверх-



**Рис. 4.** Распределение температуры вдоль оси  $z$  при  $t = 0.19$  с: 1 – при  $r = 0$ ; 2 – при  $r = d/2$ ; 3 – температура газа. Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .

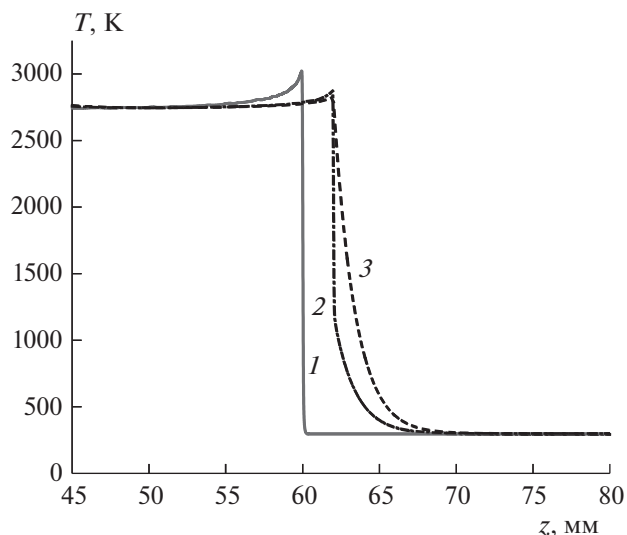


**Рис. 5.** Диаграммы фронта пламени по радиальной координате в последовательные моменты времени от 0.185 мс (кривая 1) до 190 мс (кривая 6) с шагом 1 мс. Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .

ностью становится заметной на участке, находящемся на расстоянии 8–9 мм от зоны горения; ее максимальная величина достигает 1900 К.

На рис. 5 приведены диаграммы фронта волны горения, построенные по радиусу от оси симметрии до поверхности, разделяющей к-фазу и газ. Благодаря потоку тепла, передаваемого от газа за счет конвекции, поверхностные слои разогреваются быстрее, чем слои у центра, и диаграмма фронта приобретает форму, вогнутую по центру. Разность между координатами фронта вдоль оси  $z$  и на поверхности составляет немного больше 0.2 мм. На диаграммах фронта имеется волновая структура с изломами (наклонный участок плюс “плато”). Волны медленно бегут от поверхности к центру, перенося дополнительное тепло со скоростью 20–25 мм/с.

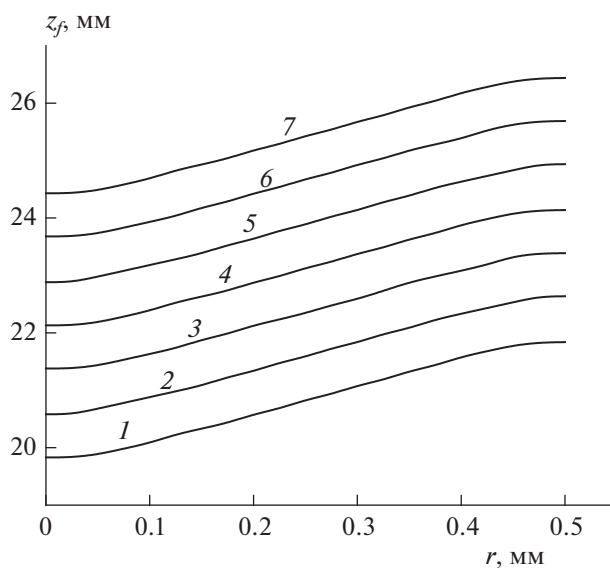
На рис. 6 и 7 даны результаты расчетов, проведенных при базовых значениях входных параметров и  $Q = 50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ . Увеличение расхода газа в 5 раз привело к существенному усилению конвективного эффекта. Как и в предыдущем варианте, скорость волны горения выходит на установившийся уровень, однако величина скорости горения в этом варианте превысила 1.5 м/с. На рис. 6 приведены профили температуры, взятые в некоторый момент времени от начала горения ( $t = 38.5 \text{ мс}$ ), в трех характерных позициях: в к-фазе на оси симметрии при  $r = 0$ , на поверхности при  $r = d/2$  и в газе. Профили в газе и на поверхности качественно аналогичны профилям в варианте с  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ , хотя из-за более высокой интен-



**Рис. 6.** Распределение температуры вдоль оси  $z$  при  $t = 38.5 \text{ мс}$ : 1 – при  $r = 0$ , 2 – при  $r = d/2$ , 3 – в газе. Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .

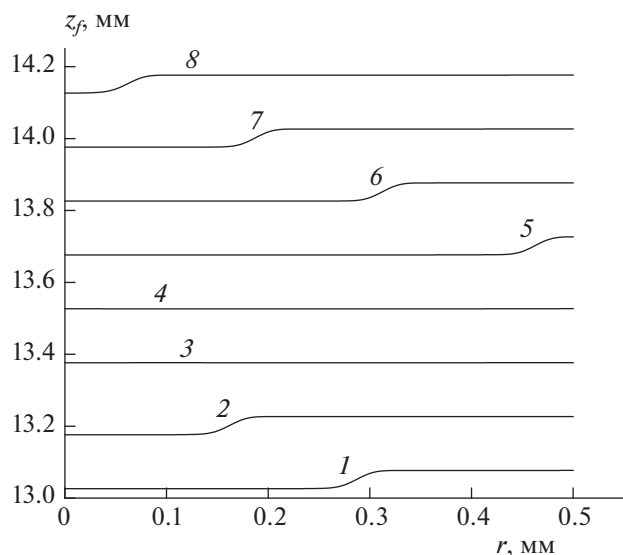
сивности теплообмена разница температур между этими профилями становится существенно ниже на всем участке конвективного нагрева, длина которого, отсчитываемая от фронта горения, составляет около 5.5 мм.

Существенно, однако, что профиль температуры на оси симметрии отстает от профиля тем-



**Рис. 7.** Диаграммы фронта пламени по радиальной координате в последовательные моменты времени от 13 мс (кривая 1) до 16 мс (кривая 6) с шагом 0.5 мс. Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .





**Рис. 8.** Диаграммы фронта пламени по радиальной координате в последовательные моменты времени от 65 мс (кривая 1) до 72 мс (кривая 8) с шагом 1 мс. Расчет при базовых значениях входных параметров и  $Q = 1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ .

пературы на поверхности столбика по оси  $z$  на 2 мм – большое расстояние, в 4 раза превышающее радиус гранул. Скорость распространения фронта горения в радиальном направлении составляет около 300 мм/с, что в 5 раз меньше, чем скорость волны горения вдоль оси  $z$ . Для гранулированного образца это означает, что в волне горения формируется структура, когда за фронтом горения вдоль оси  $z$  располагается цепочка, по крайней мере, из двух гранул, в которых горение распространяется от поверхности гранул к их центру. Это напоминает пространственную структуру волны горения, характерную для конвективного режима горения ВВ [11].

По мере уменьшения расхода газа эффекты, вызванные конвективным переносом тепла, ослабевают, фронт волны горения становится более плоским, а скорость горения снижается. Аналогично рис. 5 формируются поперечные волны, переносящие избыточное тепло от поверхности к оси симметрии и искривляющие фронт горения. Пример решения для варианта с  $Q = 1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ , демонстрирующий формирование и распространение поперечных волн, приведен на рис. 8. Скорость этих волн составляет  $\approx 130 \text{ мм/с}$ ; это приблизительно на 20% ниже, чем скорость волны горения в направлении оси  $z$ . Наглядное представление дают диаграммы 5–8, на которых видно, как излом диаграммы (кривая 5) распространяется в поперечном направлении (кривые 6, 7)

и приближается к оси. Позади излома фронт остается плоским.

Влияние расхода газа на установившуюся скорость горения при расчете с базовыми значениями входных параметров представлено ниже:

$Q, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$	0	1	4	10	50
$u, \text{ мм/с}$	146	154	203	312	1580

При отсутствии газового потока фронт волны горения плоский, скорость горения равна 146 мм/с. При расходе газа  $1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  скорость горения увеличивается на 5.5%, а при  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  за счет конвекции она увеличивается примерно в 2.1 раза. Расчет при  $Q = 50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  дал прирост скорости горения почти в 11 раз.

Был также проведен расчет при  $d = 0.5 \text{ мм}$  и  $Q = 10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ . Получено следующее значение скорости горения:  $u = 275 \text{ мм/с}$ . Таким образом, при уменьшении вдвое диаметра гранул скорость горения снижается приблизительно на 12%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм и закономерности конвективного горения известны достаточно давно, главным образом по исследованиям, проведенным на грубодисперсных ВВ и порохах (см., например, монографии [11, 12]). Конвективное горение возникает при достижении определенных условий (обычно, если давление в волне горения становится выше критического давления срыва послойного горения ВВ), когда продукты горения, проникнув по порам в глубь ВВ, нагревают и поджигают поверхность пор. Происходит кардинальная перестройка пространственной структуры волны горения: вместо фронтальной структуры при кондуктивном механизме горения, когда фронт волны отделяет исходное ВВ от продуктов горения, формируется объемная структура, когда за фронтом воспламенения одновременно в большом количестве горят по наружной поверхности частицы ВВ. Значительное газовыделение вызывает стремительный рост давления и скорости распространения волны конвективного горения, которая обычно на два и более порядка величины превышает скорость кондуктивного горения [11, 13, 14].

Конвективный режим горения, наблюдаемый в опытах по горению гранулированной шихты в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1, 2], выглядит иначе: скорость горения в результате обдува гранул горячим газом увеличивается всего в несколько раз. Различие вызвано заметно меньшим объемом газов

по сравнению с горением ВВ и относительно более высокими температурами, необходимыми для воспламенения гранулированной шихты. Тем не менее и в этом случае конвективный поток тепла, поступающего на поверхность гранул, приводит к перестройке пространственной структуры волны горения. Температура слоев материала, примыкающих к поверхности гранул, повышается, и фронт горения проходит эти слои с более высокой скоростью. Именно этот эффект вносит свой вклад в скорость горения образца, которая должна возрастать по мере увеличения расхода газа, обдувающего гранулы.

Теоретическая модель, представленная в данной статье, призвана показать, как происходит перестройка пространственной структуры волны горения при обдуве гранулированного образца горячим газом. Создавая модель, мы сознательно исключили из рассмотрения ряд процессов, значительно усложняющих горение. Хотя было доказано [3, 6], что горение действительно протекает в объеме гранул, передается от гранулы к грануле в местах их контакта и существенно не изменяет газопроницаемость гранулированного образца, однако в ходе горения шихта плавится, плавление сопровождается выделением примесных газов и изменением объема, а экзотермическое превращение протекает по механизму, существенно более сложному, чем одностадийная реакция первого порядка, принятая в модели.

Цепочки гранул, по которым распространяется горение вдоль образца, в модели заменены на цилиндрический столбик с диаметром, равным диаметру гранул. Поры между гранулами, по которым течет спутный поток газа, заменены кольцевым зазором, площадь которого определяется диаметром гранул и пористостью  $\phi$ . Газ, втекающий в кольцевой зазор, имеет температуру, равную температуре горения, и охлаждается, отдавая свое тепло поверхности столбика.

Ключевым варьируемым параметром является расход газа. В расчетах в зависимости от расхода газа наблюдаются следующие ситуации. При небольших расходах (на уровне  $1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) фронт горения преимущественно плоский. Однако рост температуры на поверхности столбика, вызванный конвективной передачей тепла, приводит к появлению изломов на фронте горения. Эти изломы распространяются по радиусу к оси симметрии, выравнивая фронт.

При умеренных расходах (на уровне  $10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) благодаря интенсивному прогреву наружных слоев столбика скорость горения возрастает более чем вдвое, а фронт горения похож по форме на

обращенный конус с углом около  $65^\circ$ . При высоких расходах (уровень  $50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) скорость горения превышает базовую (в отсутствие обдува газом) более чем на порядок величины, а высота обращенного конуса, который воспроизводит форму фронта горения, достигает двух диаметров столбика. Фактически, это совершенно другая пространственная структура волны горения, в которой фронт горения распространяется по поверхности гранул, следуя конвективному потоку тепла, поступающего от газа, тогда как механизм переноса тепла за счет теплопроводности контролирует продвижение волны горения от поверхности гранул к центру. Вклад конвекции становится преобладающим, процесс при этом уровне расхода газа можно признать конвективным горением.

Картину, которая наблюдается при умеренном уровне расхода газа, несмотря на заметный вклад конвекции, назвать конвективным горением нельзя. Скорее, этот процесс следовало бы назвать кондуктивно-конвективным режимом горения. Что касается экспериментов, то для сопоставления с расчетами можно использовать данные по приросту скорости горения, который для гранулированных образцов из шихты  $\text{Ti} + \text{C}$  увеличился вдвое при расходе азота на уровне  $1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  [2]. В расчетах такой прирост скорости горения получается при расходе газа  $10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ . Несмотря на заметный вклад конвективной составляющей, процесс, наблюдаемый в экспериментах, следует, скорее всего, отнести к кондуктивно-конвективному режиму. Чтобы получить конвективный режим горения в экспериментах, потребуется существенно увеличить расход газа.

Результаты моделирования, полученные в статье, дают возможность прокомментировать теоретические оценки, которые были предложены в работе [1] при анализе конвективного режима горения гранулированной смеси титана с углеродом в спутном потоке газа. Оценки основаны на предположениях, что характерный размер зоны конвективного нагрева в направлении распространения волны горения равен диаметру гранул, и что конвективный поток тепла нагревает поверхность гранул до температуры воспламенения. Последнее условие определяет время нагрева поверхности гранул, и чтобы получить согласие с экспериментом по скорости горения, величину коэффициента теплообмена потребовалось увеличить на порядок по сравнению с литературными данными.

Согласно результатам моделирования длина зоны, в пределах которой тепло от горячего газа поглощается поверхностью гранул, в 5 и более раз

превышает диаметр гранул. Если учесть такую возможность в теоретических оценках, то тогда необходимость на порядок увеличивать коэффициент теплообмена отпадает. Получить согласие оценок с экспериментом можно будет, увеличив коэффициент теплообмена в 1.5–2 раза по сравнению с литературными данными, что вполне укладывается в возможный эффект, связанный с развитой шероховатостью поверхности гранул.

Другая характерная особенность модели, рассмотренной в данной работе, состоит в том, что конвективный поток тепла, поступающего на поверхность гранул, накладывается на передачу тепла за счет теплопроводности во фронте волны горения. Как следствие, скорость волны горения возрастает благодаря ее распространению по нагретым участкам даже при сравнительно низкой интенсивности теплоотдачи, когда она явно недостаточна, чтобы нагреть поверхность гранул до температуры воспламенения. Скорость горения по мере уменьшения расхода газа монотонно снижается, приближаясь к базовой скорости горения в отсутствие спутного потока газа.

Совсем другую картину дают теоретические оценки, которые сделаны в работе [1]. В них не учитывается эффект от наложения потоков тепла. Как следствие, по мере уменьшения расхода газа, благодаря снижению коэффициента теплообмена время нагрева поверхности гранул до температуры воспламенения растет. Скорость горения, которая, согласно [1], равна отношению диаметра гранул к времени нагрева, также уменьшается и в конце концов оказывается ниже, чем базовая скорость горения в отсутствие спутного потока газа.

## ВЫВОДЫ

1. Представлена теоретическая модель, позволяющая анализировать вклад конвективной передачи тепла при горении гранулированной шихты в спутном потоке газа в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

2. Показано, что в зависимости от расхода горячего газа, продуваемого сквозь гранулированный образец, наблюдаются три режима горения.

3. При отсутствии газа или небольшом его расходе (на уровне  $1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  и ниже) фронт горения преимущественно плоский и конвекция не играет существенной роли.

4. При умеренных расходах (на уровне  $10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) скорость горения увеличивается вдвое, что объясняется интенсивным прогревом наружных слоев вблизи поверхности гранул. При этом фронт го-

рения в гранулах по форме становится похожим на обращенный конус с углом около  $65^\circ$ . Горение при этих условиях следует, скорее всего, отнести к кондуктивно-конвективному режиму.

5. При высоких расходах (на уровне  $50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ) скорость горения превышает базовую (в отсутствие обдува газом) более чем на порядок величины, а разница в температурах на поверхности гранул и в центре становится еще более заметной. При этом благодаря конвективному потоку тепла, который поступает от газа, фронт горения распространяется по поверхности гранул, а продвижение волны горения от поверхности гранул к центру происходит за счет теплопроводности. Процесс при этом уровне расхода газа можно признать конвективным горением, поскольку вклад конвекции становится преобладающим.

Авторы выражают искреннюю благодарность Б.С. Сеплярскому (ИСМАН им. Мержанова) за глубокие обсуждения и дискуссии по вопросам конвективного горения, которые в результате привели к написанию этой статьи.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации (тема № 122040500073-4 и 122040500068-0).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 57; <https://doi.org/10.15372/FGV20190307>
2. Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 61; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13060113>
3. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 21; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
4. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 31; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010136>
5. 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>
6. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 2. С. 58; <https://doi.org/10.15372/FGV20220206>
7. Алдушин А.П. // Физика горения и взрыва. 1990. Т.26. № 2. С. 60.
8. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 1. С. 72.
9. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 3. С. 585.

10. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Серебряков Ю.Ю., Карасев В.В., Шандаков В.А. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 5. С. 55.
11. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйко С.В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
12. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. Конвективное горение и низкоскоростная детонация пористых энергетических систем. М.: Торус пресс, 2017; ISBN 978-5-94588-217-1
13. Храповский В.Е., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 37; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010040>
14. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М., Трошин К.Я., Хасаинов Б.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>

УДК 662.612

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ БЕНЗИНА

© 2023 г. Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 30.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Рассмотрено современное состояние исследований по разработке кинетических моделей горения бензина и его составляющих. Проанализированы суррогатные модели бензина, которые описывают физические и химические свойства реального топлива и используются при разработке детальных и редуцированных кинетических моделей. Сделан обзор экспериментальных данных, на основе которых проводится тестирование кинетических моделей различной степени сложности. Приведены примеры применения кинетических моделей при численном моделировании процессов, протекающих в двигателях внутреннего сгорания.

*Ключевые слова:* бензин, углеводороды, горение, кинетические модели, вычислительная гидродинамика, двигатели внутреннего сгорания.

DOI: 10.31857/S0207401X23080046, EDN: HYNZAZ

### ВВЕДЕНИЕ

Бензин получается путем переработки нефти и в настоящее время является одним из основных видов транспортного топлива, которое широко используется в двигателях с искровым зажиганием [1]. Это топливо представляет собой сложную смесь жидких углеводородов, физические и химические свойства которой сильно влияют на процессы тепловыделения и образования вредных веществ при ее сжигании в камере сгорания двигателя [2]. В связи с этим понимание кинетических механизмов горения бензина играет важную роль в совершенствовании экологически безопасных и экономически выгодных технологий его использования [3].

За последние годы достигнут значительный прогресс в разработке кинетических механизмов различной степени сложности, описывающих как низкотемпературное, так и высокотемпературное горение бензина и его составляющих [4–7]. Созданы достаточно полные детальные кинетические модели, на основе которых разрабатываются упрощенные (редуцированные) кинетические модели, применяемые в дальнейшем для моделирования методами вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics (CFD)) процессов, протекающих в реальных камерах сгорания [7–9]. Получено большое количество экспериментальных данных по измерению профилей концентраций компонентов химически реагирующей системы [10, 11], времен задержки воспламенения в широ-

ком диапазоне изменения температур и давлений [12–14], а также скоростей распространения ламинарного пламени [15], которые используются для тестирования кинетических моделей.

Тем не менее в связи с разработкой новых технологий сжигания топлива в двигателях внутреннего сгорания, адаптированных к современным нормам выбросов вредных веществ, потребность в более глубоком понимании химии горения бензина и его составляющих постоянно растет. Разрабатываются кинетические модели горения смесей бензина с различными видами биотоплива [16–20]. Исследуется влияние различных добавок к топливу на уменьшение образования токсичных веществ [21–23]. Увеличивается количество работ по численному моделированию методами CFD физико-химических процессов в камерах сгорания двигателей внутреннего сгорания [24–26].

В настоящей работе анализируется современное состояние исследований по разработке кинетических моделей горения бензина и его составляющих. В связи с тем, что количество публикаций по данной тематике достаточно велико, в обзоре приведены наиболее типичные работы по каждому из рассмотренных вопросов.

### СУРРОГАТНАЯ МОДЕЛЬ БЕНЗИНА

Бензин представляет собой сложную смесь, состоящую из нескольких сотен углеводородных компонентов. Ее состав зависит от природы перерабатываемой нефти и применяемых в техноло-

гии переработки нефтехимических процессов. Марки данного вида моторного топлива различаются составом, чистотой и некоторыми другими параметрами. Маркировка бензина обычно проводится с указанием его основного показателя — октанового числа. Моторное октановое число (Motor Octane Number (MON)) определяет, насколько устойчив бензин к детонации при максимальной мощности мотора. Исследовательское октановое число (Research Octane Number (RON)) характеризует детонационную стойкость бензина при эксплуатации мотора с частичной нагрузкой [2]. Данные характеристики топлива определяются в ходе его испытания на специальных установках в соответствии с действующими стандартами [27].

Современная классификация отечественных бензинов включает шесть основных марок: АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-95+, АИ-98 и АИ-100. Иногда в маркировку бензинов включают ссылку на европейские стандарты. В частности, бензин марки АИ-98-5 обозначает бензин автомобильный (А) с октановым числом 98, определенным по исследовательскому (И) методу, с экологическим стандартом, соответствующим техническим регламентам Евро-5.

Углеводородные составляющие бензина можно объединить в несколько основных групп: нормальные парафины, изопарафины, нафтены (циклопарафины) и арены [1]. Из-за сложности состава бензина при моделировании его горения обычно используются так называемые “суррогатные” топлива. Суррогатная модель бензина должна включать ограниченное количество углеводородных компонентов с четко определенными свойствами и описывать поведение реального моторного топлива, моделируя его физические и химические свойства [28].

Самым простым заменителем бензина является изооктан, который использовался на ранних этапах исследований по моделированию горения бензина [29]. Бинарные смеси *n*-гептана и изооктана (2,2,4-триметил пентана), которые относятся к так называемым первичным эталонным топливам (Primary Reference Fuels (PRFs)), использовались в течение многих лет в качестве удобных заменителей бензинов с переменным октановым числом [30]. В качестве более реальной топливной смеси, моделирующей горение бензина, обычно рассматривается тройная смесь *n*-гептана, изооктана и толуола [31], которую часто называют толуоловым эталонным топливом (Toluene Reference Fuel (TRF)). Современные суррогатные модели бензина включают от пяти [17] до двадцати трех [32] углеводородных составляющих.

Стандартные правила построения суррогатной модели топлива еще не разработаны, но общие принципы такой процедуры очевидны, и для ее реализации требуется, чтобы суррогатное топли-

во имело основные физические и химические свойства реального топлива [33–35]. Интересный подход к проблеме построения суррогатной модели бензина предложен в работе [36], где в качестве критерия для выбора состава суррогатной смеси были использованы расчетные данные по времени задержки воспламенения суррогатной смеси в гомогенном реакторе периодического действия. Сопоставление данных расчета с временами задержки воспламенения в смесях с известными RON и MON было использовано для определения октановых чисел предлагаемой суррогатной смеси. Эта методология определения RON и MON является достаточно точной, но для нее требуются высокоточные кинетические модели.

В общем случае процедуру построения суррогатной модели топлива можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 1. Анализ схемы показывает, что процедура основана на минимизации отклонения физических и химических свойств реального топлива от соответствующих параметров его суррогатной модели. В качестве исходного набора компонентов для процесса оптимизации обычно выбирается последовательность нормальных парафинов, изопарафинов, нафтенов и аренов с количеством атомов углерода в диапазоне от 7 до 17.

## КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

Кинетический механизм горения топлива представляет собой набор элементарных химических реакций, описывающих превращение исходных компонентов топлива в продукты реакции с образованием большого количества промежуточных компонентов. Так как жидкое моторное топливо представляет собой смесь различных углеводородов, кинетический механизм его окисления должен включать в себя механизмы окисления отдельных составляющих его суррогатной модели.

Механизмы окисления PRFs, входящих в состав бензина, практически идентичны, несмотря на то, что молекула *n*-гептана имеет линейное строение, а молекула изооктана характеризуется разветвленной и достаточно компактной структурой [37]. Тем не менее нормальные парафины легче воспламеняются, чем изопарафины, и эти свойства воспламенения применительно к горению PRFs в двигателях внутреннего сгорания обычно количественно определяются различными значениями октанового числа. Причина заключается в разных величинах константы скорости и теплоты реакций окисления этих двух составляющих суррогатной модели бензина, что связано в первую очередь с их разной структурой [38].

Кинетический механизм горения *n*-гептана подробно исследован в ряде работ (см., напри-

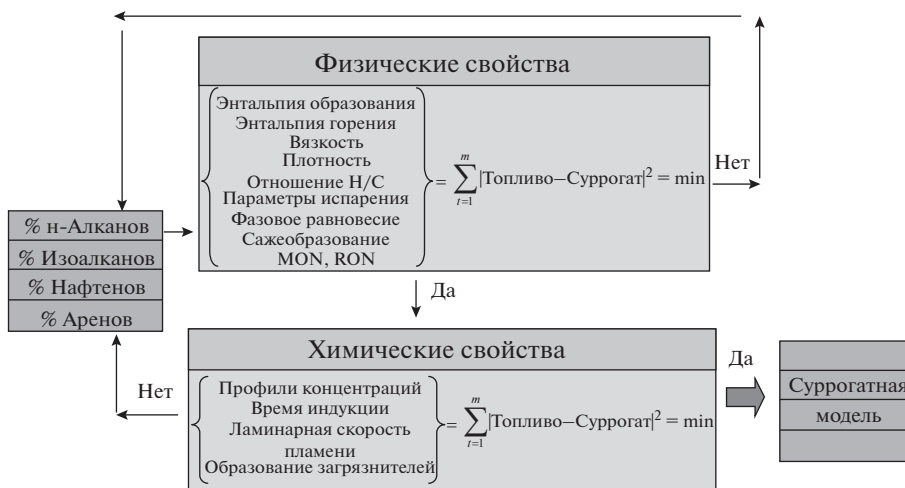


Рис. 1. Процедура построения суррогатной модели бензина.

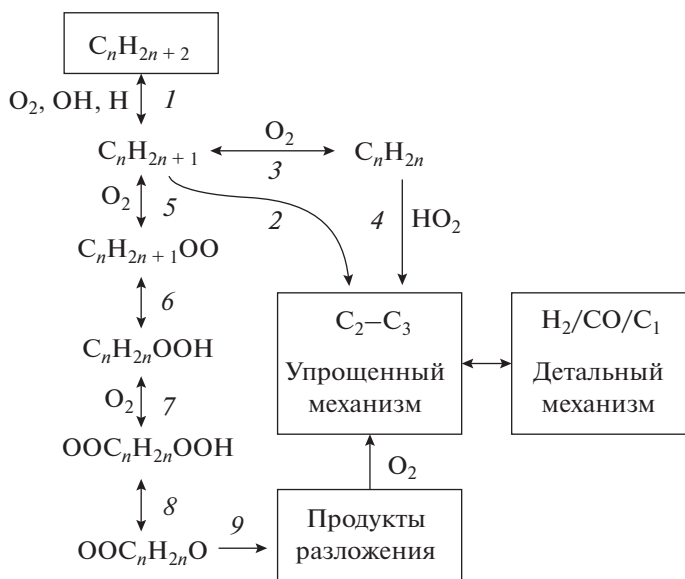


Рис. 2. Кинетический механизм окисления PRFs.

мер, [39–41]). Соответствующий механизм горения изооктана (см., например, [5, 42]) описывается примерно тем же набором химических реакций. В целом, кинетический механизм окисления PRFs можно представить в виде двух составляющих: высокотемпературного механизма, в котором основные алкильные радикалы термически разлагаются на меньшие алкильные радикалы и олефины, и низкотемпературного механизма ( $T \leq 850$  K), который описывается реакцией присоединения молекулярного кислорода к основным алкильным радикалам с последующим распадом образующихся аддуктов [37]. Иницирование

процесса описывается реакцией мономолекулярного распада исходных молекул топлива с образованием алкильного радикала или двух мелких алкильных радикалов, а также отщеплением атома Н от молекулы топлива при ее взаимодействии с молекулой кислорода.

Упрощенный вариант кинетического механизма горения PRFs, включающий как высокотемпературное, так и низкотемпературное окисление топлива, приведен на рис. 2. Механизм состоит из следующих классов реакций, показанных на этом рисунке:

1 – мономолекулярный распад исходной молекулы топлива, а также отщепление атома Н от молекулы топлива при ее взаимодействии с молекулами  $O_2$ , атомами Н и радикалами ОН с образованием алкильных радикалов;

2 –  $\beta$ -распад алкильного радикала с образованием молекулы олефина и более мелкого алкильного радикала;

3 – взаимодействие алкильного радикала с молекулой кислорода с последующим распадом образующегося аддукта на олефин и радикал  $HO_2$ ;

4 – разложение олефина;

5 – присоединение молекулы кислорода к алкильному радикалу с образованием алкилпероксидного радикала  $C_nH_{2n+1}OO$ ;

6 – изомеризация  $C_nH_{2n+1}OO$  с образованием алкилгидропероксидного радикала  $C_nH_{2n}OOH$ ;

7 – присоединение молекулы кислорода к радикалу  $C_nH_{2n}OOH$  с образованием  $OO C_nH_{2n}OOH$ ;

8 – расщепление связи  $O-O$  в  $OO C_nH_{2n}OOH$  с образованием кетогидропероксида  $OO C_nH_{2n}O$ ;

9 – разложение кетогидропероксида.

Данный механизм хорошо описывает зависимость времени задержки воспламенения PRFs от температуры в широком диапазоне ее изменения, включая достаточно точное воспроизведение так называемого отрицательного температурного коэффициента (Negative Temperature Coefficient (NTC)) в низкотемпературной области. В конечном счете проблема окисления PRFs сводится к окислению низших алкильных радикалов (метила и этила) в подсистемах  $H_2/O_2/CO$  и  $C_1/C_2$ . Эта часть кинетического механизма является лимитирующей и ответственна за подобие пламен всех парафинов.

Ароматические соединения, входящие в состав суррогатной модели бензина, имеют высокое октановое число, но концентрация этих соединений в смеси ограничена несколькими процентами из-за их повышенной склонности к сажеобразованию [1]. Более того, при горении аренов образуется большое количество канцерогенных веществ, что снижает экологические показатели работы двигателя. За счет низкой концентрации аренов в суррогатной смеси кинетика окисления этих составляющих бензина не оказывает сильного влияния на общую динамику химического процесса.

Преобладающей ароматической компонентой в составе бензина является толуол, который обычно входит в тройную суррогатную смесь, моделирующую свойства воспламенения и горения бензина. При воспламенении толуола не проявляется действие NTC, так как механизм его окисления отличается от соответствующих механизмов для PRFs вследствие структурных различий

[43, 44]. Эти различия делают пути окислительно-го процесса более разнообразными и сложными, чем в изооктане и *n*-гептане. На рис. 3 приведен упрощенный кинетический механизм окисления толуола, полученный в работе [45] на основе обобщения различных кинетических данных. Как видно из рис. 3, наиболее активное звено в молекуле толуола – метильная группа. Поэтому основным каналом инициирования реакции окисления толуола является отрыв атома Н от метильной группы при взаимодействии исходной молекулы толуола с молекулами  $O_2$  и радикалами ОН с образованием радикала  $C_6H_5CH_2$ , который при взаимодействии с атомами О превращается в радикал  $C_6H_5O$ . Конечные продукты цепочки преобразования радикала  $C_6H_5O$  – ацетилен и СО. Конкурирующим процессом является термическое разложение молекулы толуола на радикалы  $C_6H_5$  и  $CH_3$ , которое приводит к образованию молекул бензола и метана [46].

Содержание нафтеновых углеводородов в бензине не должно превышать 20 об.%, так как эти соединения имеют низкое октановое число и легко превращаются в ароматические углеводороды за счет дегидрирования [1, 47]. Типичные нафтены, содержащиеся в бензине, находятся в диапазоне от  $C_5$  до  $C_8$ . Самое высокое октановое число среди циклоалканов имеет циклопентан. Кинетический механизм окисления циклопентана, так же как и при окислении PRFs, можно представить в виде высокотемпературной и низкотемпературной составляющих [48]. В первом случае процесс инициируется реакцией отщепления атома Н от исходной молекулы с образованием циклопентилового радикала. Реакция  $\beta$ -распада циклопентилового радикала открывает кольцо и формирует линейный радикал, который далее преобразуется в цепочке реакций, аналогичной высокотемпературному окислению алканов. В низкотемпературной области реакция присоединения молекулы  $O_2$  к циклопентиловому радикалу приводит к образованию пероксидного радикала, который после изомеризации и вторичного присоединения молекулы  $O_2$  распадается на более мелкие углеводородные составляющие.

## ДЕТАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Кинетическая модель процесса представляет собой кинетический механизм, дополненный константами скоростей химических реакций и термодинамическими параметрами индивидуальных компонентов. Термодинамические параметры используются для вычисления теплого эффекта химических реакций, а также констант скоростей обратных реакций и берутся из известных баз данных [49]. Константы скоростей определяются с помощью различных теоретических и экс-





небольшой размер по сравнению с соответствующими моделями для парафинов. Кинетическая модель, предложенная в работе [60], содержит 1740 реакций и 273 компоненты. Модель дает удовлетворительное согласие экспериментально наблюдаемых и предсказанных профилей концентраций основных продуктов и большинства промежуточных продуктов горения. Детальная кинетическая модель окисления толуола, разработанная в [61], содержит 1698 реакций и 279 компонентов. Ряд ключевых реакций в модели был пересмотрен на основе недавних теоретических исследований, особенно для некоторых зависимых от давления реакций мономолекулярного разложения и химически активированных реакций.

Детальные кинетические модели горения смесей, входящих в суррогатную модель топлива, имеют более сложную структуру и включают в себя ряд перекрестных реакций между составляющими смеси и промежуточными продуктами их разложения. Наиболее простые модели описывают окисление в суррогатных смесях, состоящих из нескольких углеводородных компонентов. В частности, кинетическая модель, предложенная в работе [62], включает 6128 реакций и 1426 компонентов и описывает окисление бинарной суррогатной смеси, состоящей из *n*-гептана и толуола. Анализ чувствительности позволил выявить особенности взаимодействия между продуктами разложения двух составляющих TRF, показав роль толуола как ингибитора реакционной способности смеси в основном за счет более высокого распада радикалов OH при окислении.

Детальная кинетическая модель окисления трехкомпонентной суррогатной смеси TRFs (*n*-гептан, изооктан и толуол) [63] содержит 8217 элементарных химических реакций и 2185 компонентов. Модель включает блок реакций, описывающих образование и дальнейший рост полициклических ароматических углеводородов (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)) вплоть до коронена (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>), а также модель образования частиц сажи с последующей их коагуляцией и конденсацией на их поверхности ароматических соединений. Модель была применена для описания сажеобразования при горении данной суррогатной смеси в противоточном диффузионном пламени. Результаты расчетов показали, что модель достаточно точно отражает характеристики образования PAHs, наблюдаемые экспериментально для бинарных смесей *n*-гептан/толуол и изооктан/толуол. Кроме того, с помощью этой модели были выявлены различные тенденции в образовании более крупных PAHs как в бинарных, так и в тройных смесях *n*-гептан/изооктан/толуол.

В детальной кинетической модели, предложенной в работе [8], рассматривается окисление четырех суррогатных составляющих смеси, кото-

рые в разных сочетаниях могут воспроизводить физические и химические свойства реальных марок бензина. Особое внимание уделено линейным и разветвленным предельным углеводородам (смеси PRFs), олефинам (1-гексен) и ароматическим соединениям (толуол). При построении модели были учтены последние данные по константам скоростей реакций, имеющиеся в литературных обзорах, а также данные полученные на основе квантовохимических расчетов. Полная модель, описание которой с константами скоростей реакций и термодинамическими параметрами химических компонентов приведено в приложении к статье [8], содержит 1338 компонентов и 5933 элементарных химических реакций.

Результаты кинетических расчетов, полученные с помощью данной модели для чистых компонентов, бинарных смесей и многокомпонентных суррогатных моделей бензина, сравниваются с недавней экспериментальной информацией, измеренной в машинах быстрого сжатия, ударных трубах и реакторах струйного смешения. Эксперименты охватывают широкий диапазон условий, характерных для двигателей внутреннего сгорания (давление  $p = 3-50$  атм, температура  $T = 650-1200$  К, коэффициент избытка топлива  $\phi = 1$ ). Было проанализировано влияние исходного состава суррогатного топлива на поведение кривой NTC.

Более сложная детальная кинетическая модель бензина [64] описывает горение суррогатной топливной смеси, содержащей девять составляющих. Как утверждают авторы [64], их модель на момент публикации была наиболее полной из доступных в литературе. Модель включает 10079 реакций и 2315 химических компонентов. Особенностью модели является кинетическая связь ароматических соединений с нафтенами, которая влияет на концентрацию радикалов, и тем самым контролируется воспламенение. Результаты численного моделирования, проведенного для различных суррогатных смесей, позволили понять различия, экспериментально наблюдаемые при сжигании различных марок бензина.

## РЕДУЦИРОВАННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Детальные кинетические модели горения углеводородного топлива слишком сложны для их непосредственного использования в трехмерном численном моделировании. Редуцированные кинетические модели содержат ограниченное число реакций и компонентов химически реагирующей системы, имеющих принципиальное значение для окисления данного углеводорода [65]. Разновидностью редуцированных моделей являются скелетные кинетические модели, которые могут

включать как элементарные, так и глобальные химические реакции [40].

Наиболее распространенным в настоящее время методом редуцирования детальных кинетических моделей является метод направленного графа отношений (Directed Relationshipgraph (DRG)), в котором значимость химических компонентов в редуцируемом механизме определяется их связью с предварительно выбранными важными компонентами [66]. Использование данного метода представляет собой отдельную задачу, что делает процесс редуцирования трудноосуществимым в автоматическом режиме. Методика автоматического редуцирования числа компонентов и реакций детальной кинетической модели по расчету задержки воспламенения горючей смеси предложена в работе [67]. Достаточно подробный обзор современных методов построения редуцированных кинетических моделей на основе детальных кинетических моделей приведен в [68].

При рассмотрении редуцированных кинетических моделей воспламенения и горения различных суррогатных смесей, воспроизводящих свойства бензина, в первую очередь следует остановиться на PRFs. Упрощенная кинетическая модель воспламенения изооктана для последующего применения в CFD-моделировании процессов, протекающих в двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия однородного заряда (Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI)), когда хорошо перемешанное топливо и окислитель (обычно воздух) сжимаются до точки самовоспламенения, была разработана в [69]. Модель, включающая 38 компонентов и 69 реакций, хорошо описывает экспериментальные данные, полученные в ударных трубах, машинах быстрого сжатия и двигателе HCCI (время воспламенения, продолжительность горения, профили давления и т.д.). Кроме того, несмотря на принятые упрощения, данная кинетическая модель способна воспроизводить профили концентраций изооктана, CO и CO<sub>2</sub> в реакторах струйного смешения, а также выбросы несгоревших углеводородов, NO<sub>x</sub>, CO и CO<sub>2</sub> в HCCI-двигателе.

Процесс последовательного редуцирования кинетической модели горения *n*-гептана рассмотрен в работе [70], где на основе детальной кинетической модели получен 61-ступенчатый механизм, который в дальнейшем был упрощен до 26-ступенчатого механизма. Хорошее воспроизведение как времени задержки воспламенения, так и тепловыделения, достигнутое с помощью 26-ступенчатой модели, позволяет использовать ее при CFD-моделировании. Дальнейшие попытки разработки наиболее упрощенной модели, максимально приближенной к детальной модели по описанию времени задержки воспламенения и профиля давления в цилиндре двигателя, приве-

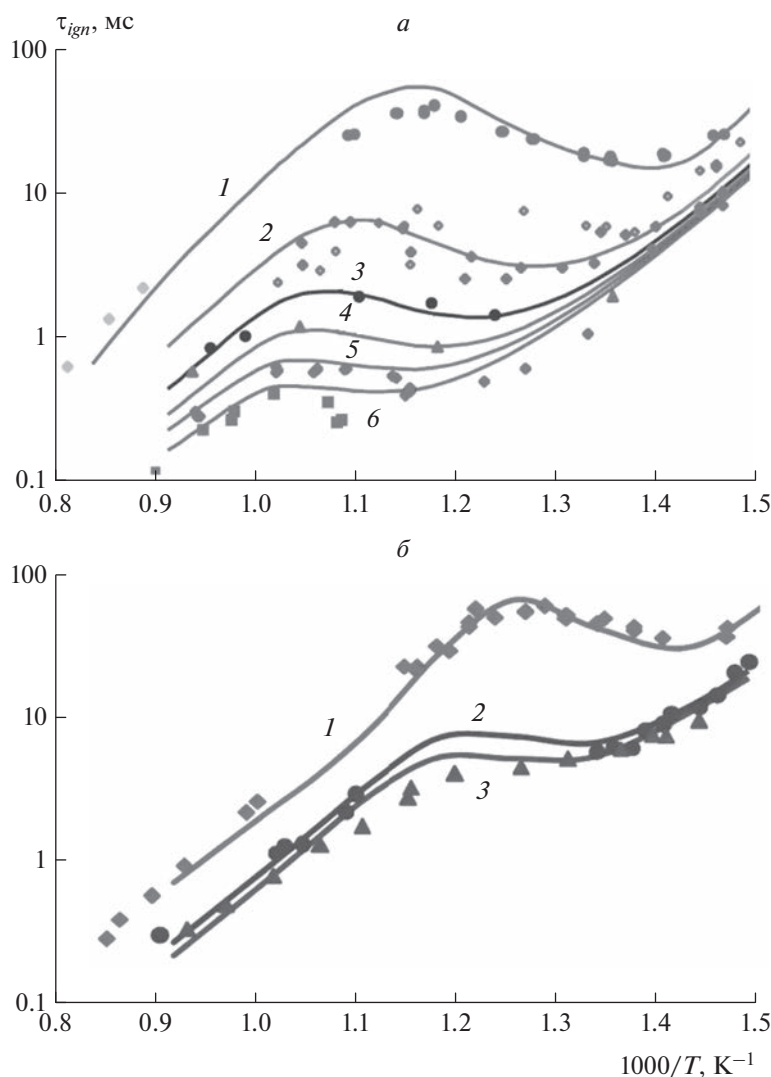
ли к построению модели горения *n*-гептана, низкотемпературный механизм которой включает 10 реакций и 17 компонентов, а высокотемпературный – 8 реакций и 14 компонентов, причем 11 из них входят в оба механизма [71].

Редуцированная кинетическая модель воспламенения и горения трехкомпонентной суррогатной смеси TRFs, содержащая 62 реакции и 49 компонентов, разработана в [72]. Модель протестирована на экспериментальных данных, полученных в HCCI-двигателе (температура на входе варьируется от 290 до 500 К, коэффициент избытка топлива – от 0.2 до 0.7 и степень сжатия – от 8 до 18), а также в ударной трубе и машине быстрого сжатия ( $T = 700\text{--}1400$  К и  $p = 9\text{--}55$  атм) для однокомпонентных *n*-гептана, изооктана и толуола, а также бинарных и тройных смесей этих составляющих бензина. Аналогичная кинетическая модель, содержащая 67 реакций и 48 компонентов, предложена в работе [73]. Процесс редуцирования осуществлялся с использованием анализа чувствительности, исследования поведения концентраций частиц и рассмотрения основных путей реакции. Сравнение времен задержки воспламенения, рассчитанных с использованием предложенного механизма, с результатами измерения, полученными в ударной трубе и машине быстрого сжатия, показывает, что модель достаточно хорошо работает в широком температурном интервале.

Наиболее простые кинетические модели горения основаны на концепции глобального кинетического механизма, когда химический процесс представляется в виде нескольких последовательных и частично перекрывающихся брутто-стадий, кинетические параметры которых определяются на основе сопоставления результатов расчета и эксперимента. Примером может служить глобальная кинетическая модель горения изооктана, *n*-гептана и их смесей [74], в которой основное внимание уделено моделированию самовоспламенения топлива и оценке поведения основных продуктов горения (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и H<sub>2</sub>). Модель содержит 19 в основном глобальных реакций, описывающих как высокотемпературное, так и низкотемпературное окисление PRFs. Модель протестирована на экспериментальных данных по времени задержки воспламенения в бедных ( $\phi = 0.5$ ) и богатых ( $\phi = 2$ ) смесях при  $T = 600\text{--}1250$  К и  $p = 13\text{--}40$  атм, а также на результатах расчета с использованием детальной кинетической модели.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальной информации по различного рода параметрам процесса горения бензина и его составляющих, которые являются

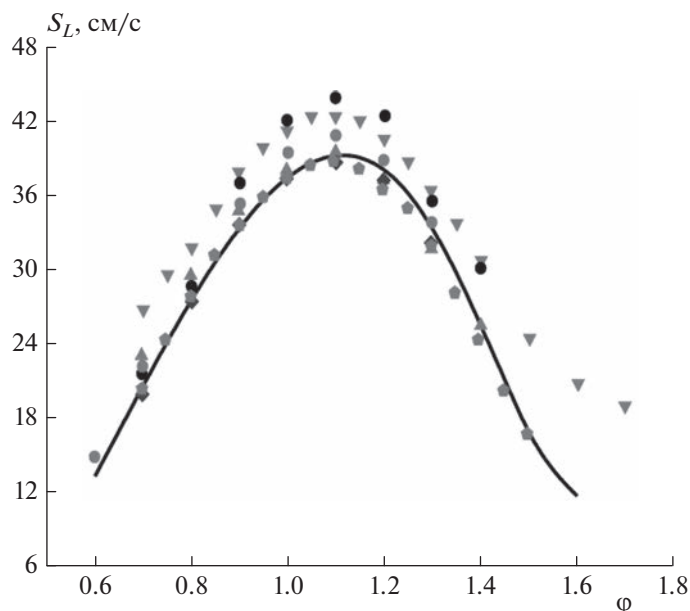


**Рис. 4.** Время задержки воспламенения,  $\tau_{ign}$ , стехиометрических смесей н-гептан/воздух (а) при  $p = 4$  (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 41 (5), 50 атм (6) и изооктан/воздух (б) при  $p = 15$  (1), 34 (2), 41 атм (3). Символы – экспериментальные данные [12, 77–80], линии – расчет по кинетической модели [8].

удобным инструментом для тестирования кинетических моделей различной степени точности [1]. Эта информация включает данные по воспламенению горючих смесей в ударных трубах и машинах быстрого сжатия, распространению ламинарного пламени в предварительно перемешанной смеси, а также измерению температуры и концентрации основных и промежуточных компонентов в проточных реакторах и реакторах со струйным перемешиванием.

Эксперименты по измерению времени задержки воспламенения топливной смеси являются основным источником интегральных характеристик процесса. При высоких температурах ( $T \geq 1000$  К) данная величина измеряется в ударных трубах [75], при низких температурах ( $T \leq 900$  К) – в машинах быстрого сжатия [76]. На рис. 4 показана

зависимость времени задержки воспламенения PRFs от температуры процесса при различных значениях давления. Экспериментальные значения времени задержки воспламенения,  $\tau_{ign}$ , относящиеся к н-гептану (см. рис. 4а), представлены данными из работы [77], полученными при  $T = 600–900$  К и  $p = 2.7–4.5$  атм, данными [78], полученными при  $T = 660–1350$  К и  $p = 3.2–42$  атм, и данными из [12], полученными при  $T = 850–1350$  К и  $p = 15–40$  атм. Четко прослеживается NTC-зависимость в низкотемпературной области. Для изооктана соответствующие данные по времени задержки воспламенения  $\tau_{ign}$  приведены на рис. 4б [79, 80]. Здесь NTC-кривая не столь ярко выражена из-за меньшей константы скорости изомеризации алкилпероксидного радикала при окислении изооктана в низкотемпературной об-



**Рис. 5.** Скорость распространения ламинарного пламени,  $S_L$ , в стехиометрической смеси н-гептан/воздух в зависимости от коэффициента избытка топлива,  $\phi$ , при температуре  $T = 300$  К и давлении  $p = 1$  атм. Точки – экспериментальные данные [81], линия – результат кинетического расчета [82].

ласти [5]. Расчетные кривые на рис. 4 получены с использованием детального кинетического механизма [8]. Ссылки на более поздние работы по измерению времени задержки воспламенения в различных суррогатных смесях бензина приведены в обзоре [1].

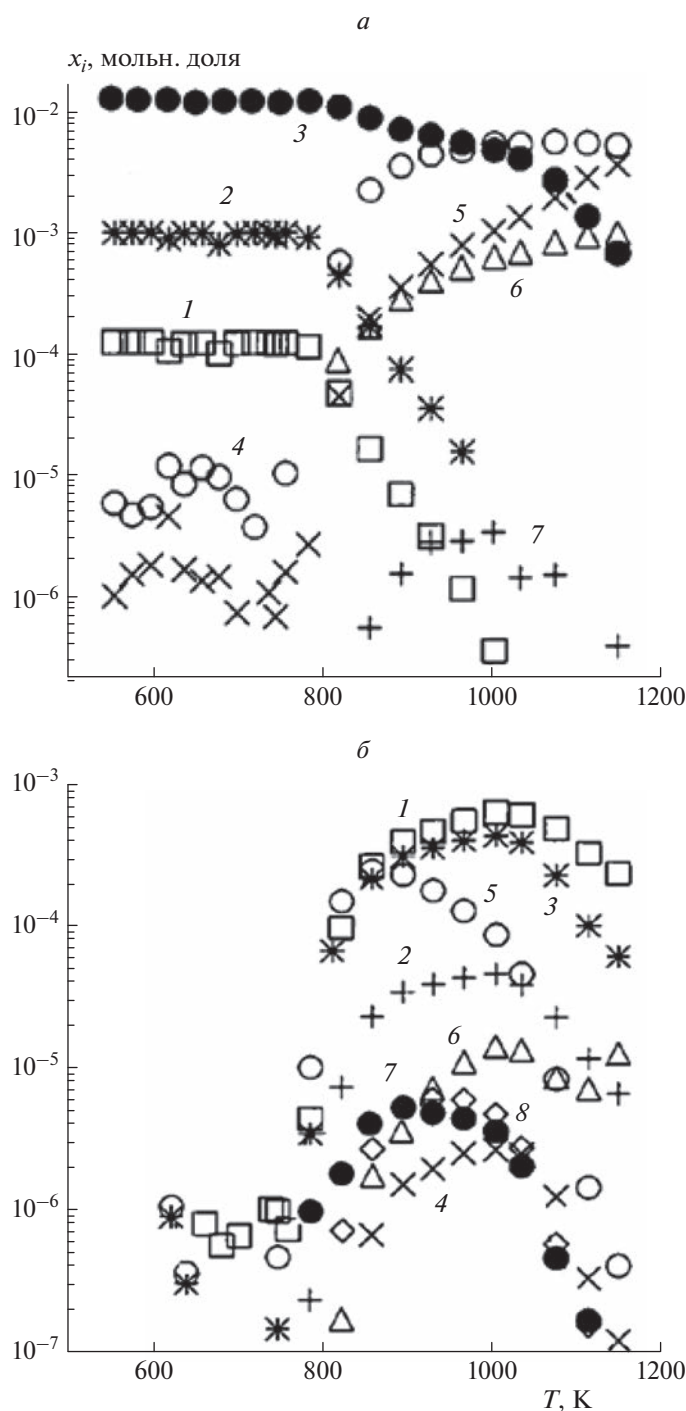
Экспериментальные данные по скоростям распространения ламинарного пламени в предварительно перемешанных горючих смесях также играют важную роль при тестировании как детальных, так и редуцированных кинетических моделей горения бензина и его составляющих. Достаточно подробное рассмотрение современных методов измерения скоростей распространения ламинарного пламени, а также имеющихся экспериментальных данных приведено в недавних обзорах [15, 81]. На рис. 5 приведены экспериментальные данные по измерению скорости распространения ламинарного пламени,  $S_L$ , в стехиометрической смеси н-гептана и воздуха и их сравнение с результатами расчета по детальной кинетической модели [82]. Исследование влияния октанового числа и отношения Н/С на скорость распространения ламинарного пламени в суррогатной TRF-смеси проведено в работе [83]. Измерение скорости распространения ламинарного пламени в четырехкомпонентной суррогатной смеси метилциклогексана и TRF проведено в [84]. Для пятикомпонентной суррогатной смеси соответствующие данные получены в [85].

Экспериментальные данные по концентрациям реагентов, конечных продуктов, стабильных

промежуточных компонентов, свободных радикалов и изомерных соединений в химически реагирующей среде играют важную роль при разработке структуры кинетических моделей. Для получения подобной информации обычно используются реакторы со струйным перемешиванием [86] и проточные реакторы [61]. На рис. 6 показаны температурные профили концентраций основных и промежуточных компонентов, измеренных при горении стехиометрической смеси PRFs с RON = 90 в струйном реакторе при давлении  $p = 10$  атм в момент времени  $t = 1$  с после начала процесса [46]. Подобная информация является удобным тестовым инструментом для концентраций компонентов системы.

### ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Кинетические модели горения топливной смеси используются для численного исследования процессов, протекающих в реальных камерах сгорания. При этом они являются частью более общей газодинамической модели, которая дополняется рядом вспомогательных моделей, ответственных за распыление жидкого топлива, испарение жидких капель, их перемешивание с окружающей газовой средой, образование частиц сажи и других вредных веществ и т.д. Результаты численного моделирования методами CFD дают дополнительную информацию о процессах, протекающих в камере сгорания, которые трудно, а иногда и невозможно получить эксперименталь-

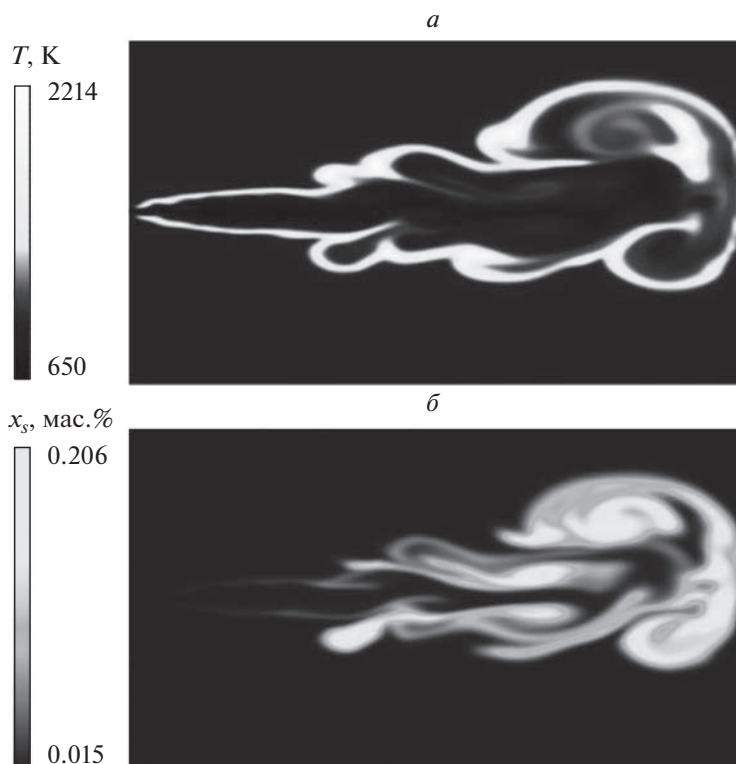


**Рис. 6.** Измеренные зависимости концентраций компонентов,  $x_i$ , от температуры при горении стехиометрической смеси PRFs с RON = 90 в момент времени  $t = 1$  с после начала процесса [46]. Основные компоненты (а): 1 – н-гептан, 2 – изооктан, 3 –  $O_2$ , 4 – CO, 5 –  $CO_2$ , 6 –  $H_2$ , 7 –  $C_6H_6$ ; промежуточные компоненты (б): 1 –  $CH_4$ , 2 –  $C_2H_6$ , 3 –  $C_2H_4$ , 4 –  $C_3H_8$ , 5 –  $C_3H_6$ , 6 –  $C_2H_2$ , 7 –  $a-C_3H_4$ , 8 –  $p-C_3H_4$ .

ным путем [6, 87]. Анализ работ по данной тематике проведен в обзоре [88].

В недавней работе [89] скелетный механизм горения бензина, состоящий из 563 реакций и 152 компонентов, использован для трехмерного рас-

чета процессов, протекающих в экспериментальной установке, с применением метода моделирования крупных вихрей. Полученные результаты позволяют предсказать изменение давления и скорость выделения тепла при горении суррогат-



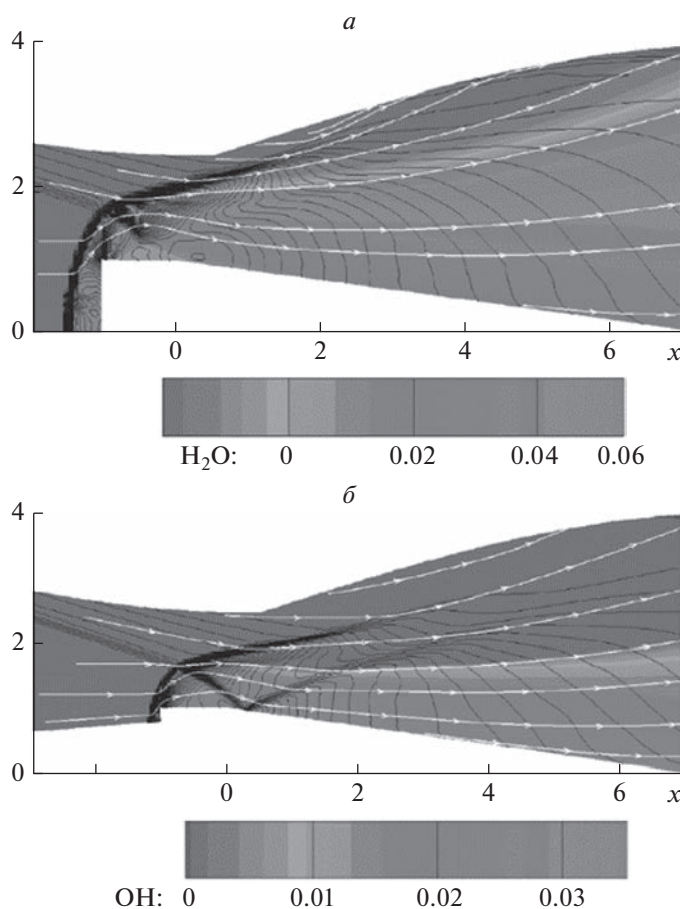
**Рис. 7.** Вычисленные контуры температуры  $T$  (*a*) и концентрации  $x_s$  образующейся сажи (*б*) в дисперсной струе *n*-гептана, впрыскиваемой в камеру сгорания [26].

ной смеси. Влияние граничных условий на тепловыделение и потерю энергии при горении изооктана в камере сгорания двигателя исследовано в работе [90]. Особенности предварительного впрыска топлива на работу бензинового двигателя с автоматическим зажиганием проанализированы в [91]. Изучение теплофизического и химического влияния добавок пара к топливу на работу бензинового двигателя проведено в [92]. Детонационные характеристики топлива при его сжигании в бензиновом двигателе изучены в [23].

Суррогатная четырехкомпонентная смесь *n*-гептана, изооктана, толуола и этанола была использована в работе [93] для моделирования горения низкооктанового бензина в камере сгорания двигателя с воспламенением от сжатия. Соответствующая кинетическая модель содержит 270 реакций и 50 компонентов. Моделирование газодинамических процессов при струйном впрыске жидкого топлива осуществлялось с применением коммерческого CFD-кода CONVERGE. Турбулентные процессы описывались с помощью  $k$ - $\epsilon$  модели. Движение частиц распыленного топлива в газовом потоке описывалось в приближении Лагранжа. Результаты численного моделирования были использованы для интерпретации имеющихся экспериментальных данных.

Комплексное исследование горения жидкого топлива в камере сгорания двигателя проведено в работе [26]. Цель исследования состояла в том, чтобы с помощью методов CFD улучшить понимание ранее полученных экспериментальных данных по воспламенению смесей дизельного топлива и бензина применительно к условиям их сжигания в двигателе внутреннего сгорания. Экспериментальные данные включают измерение длины проникновения струи топлива в объем камеры сгорания, длины отрыва пламени, времени задержки воспламенения горючей смеси и количества образующейся сажи.

Вычисления проводились с использованием программного обеспечения для CFD-моделирования Fluent 2019-R1. Для описания распыления и испарения капелек жидкого топлива применена модель Кельвина–Гельмгольца–Рэля–Тейлора [94]. Турбулентная структура течения описывалась с помощью гибридной турбулентной модели отдельных вихрей [95]. Моделирование кинетических процессов проведено с помощью редуцированной кинетической модели горения суррогатной смеси дизельного/бiodизельного топлива и бензина, в которой в качестве заменителя дизельного топлива использовался *n*-гептан, в качестве заменителей biodизельного топлива — метилбутаноат и метилдеканоат, а в качестве заменителей бензина —



**Рис. 8.** Линии тока и изобары на фоне изменения массовой доли ( $x$ ) паров воды (*a*) и радикалов  $\text{OH}$  (*б*) в установившемся сверхзвуковом потоке стехиометрической смеси бензин/воздух в осесимметричном конвергентно-дивергентном сопле с центральным телом [96].

изооктан и толуол [18]. Процесс сажеобразования при горении был представлен ростом ароматической структуры молекул PAHs вплоть до пирена с последующим применением простой кинетической модели образования и разложения сажевых частиц.

На рис. 7 приведены результаты расчета горения дисперсной струи *n*-гептана при ее впрыске в объем камеры сгорания, заполненной воздухом. Контуры температуры среды и концентрации образующейся сажи показаны через 2 мс после начала впрыска, когда топливо и воздух успевают хорошо перемешаться и прореагировать друг с другом. Начальная температура окружающей среды выбрана равной 900 К, что соответствует температуре цилиндров реальных двигателей непосредственно перед сгоранием. Видно, что температура среды (см. рис. 7*a*) имеет максимальное значение на поверхности факела и достигает значений порядка 2200 К. При этом концентрация образующейся сажи на поверхности факела (см. рис. 7*б*) достигает 0.2 мас. %.

Численное исследование возможности стабилизации детонационного горения паров бензина в сверхзвуковом потоке воздуха, поступающем в осесимметричное конвергентно-дивергентное сопло с центральным телом, проведено в работе [96]. Центральное тело обеспечивает прямое инициирование детонации за счет тепловой и кинетической энергии набегающего потока. Моделирование осесимметричного течения газа в сопле осуществлялось на основе двумерных нестационарных уравнений Эйлера для многокомпонентного химически реагирующего газа. Кинетическая модель горения бензина включает 33 компоненты, которые участвуют в 44 реакциях. При решении системы газодинамических уравнений использовалась модификация численной схемы Годунова второго порядка точности по пространственным переменным [97].

На рис. 8 показаны результаты численного анализа течения в сопле, которое формируется при горении стехиометрической смеси паров бензина с воздухом. Видно, что только часть бензиновой смеси сгорает в детонационной волне,



сформировавшейся перед торцевой стенкой центрального тела в сопле. Иными словами, кинетической и тепловой энергии, выделяющейся за отошедшей ударной волной, не хватает для прямого инициирования детонационного горения во всем потоке даже в случае стехиометрической смеси при числе Маха, равном 9. Для увеличения энергии инициирования детонации необходимо значительно увеличить скорость набегающего потока и радиус центрального тела, что непредсказуемым образом скажется на структуре течения и величине генерируемой тяги.

## ВЫВОДЫ

При разработке новых технологий сжигания бензина в двигателях внутреннего сгорания, адаптированных к современным нормам выбросов вредных веществ, возникает потребность в более глубоком понимании химии горения бензина и его составляющих. В связи с этим актуальным является построение более совершенных кинетических моделей, которые используются для моделирования методами вычислительной гидродинамики процессов, протекающих в реальных камерах сгорания двигателей.

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальной информации по различному рода параметрам процесса горения бензина и его составляющих, которая включает данные по воспламенению горючих смесей в ударных трубах и машинах быстрого сжатия, распространению ламинарного пламени в предварительно перемешанной смеси, а также измерению температуры и концентраций основных и промежуточных компонентов в проточных реакторах и реакторах со струйным перемешиванием. Подобная информация является удобным инструментом для тестирования кинетических моделей различной степени точности.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119012990112-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarathy S.M., Farooq A., Kalghatgi G.T.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 65. P. 67.
2. *Boot M.D., Tian M., Hensen E.J.M., Sarathy S.M.* // Ibid. 2017. V. 60. P. 1.
3. *Xu R., Saggese C., Lawson R. et al.* // Combust. and Flame. 2020. V. 220. P. 475.
4. *Battin-Leclerc F.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. P. 440.
5. *Тумова Н.С., Торохов С.А., Фаворский О.Н., Старик А.М.* // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 6. С. 13.
6. *Tan J.Y., Bonatesta F., Ng H.K., Gan S.* // Appl. Thermal. Eng. 2016. V. 107. P. 936.
7. *Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3.
8. *Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J.* // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 193.
9. *Cheng S., Saggese C., Kang D. et al.* // Combust. and Flame. 2021. V. 228. P. 57.
10. *Selim H., Mohamed S.Y., Hansen N., Sarathy S.M.* // Ibid. 2017. V. 179. P. 300.
11. *Chen B., Togbe C., Selim H., Dagaut P., Sarathy S.M.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 5543.
12. *Gauthier B.M., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Combust. and Flame. 2004. V. 139. P. 300.
13. *Javed T., Lee C., AlAbbad M. et al.* // Ibid. 2016. V. 171. P. 223.
14. *Li J., Zhu J., Wang S. et al.* // Fuel. 2021. V. 295. № 120e645.
15. *Konnov A.A., Mohammad A., Kishore V.R. et al.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 68. P. 197.
16. *Cheng S., Kang D., Fridlyand A. et al.* // Combust. and Flame. 2020. V. 216. P. 369.
17. *Wang S., Feng Y., Qian Y. et al.* // Ibid. 2020. V. 213. P. 369.
18. *Zandie M., Ng H.K., Gan S., Said M.F.M., Cheng X.* // Transport. Eng. 2022. V. 7. № 100101.
19. *Fan G., Zheng Z., Zhu Z.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 26e375.
20. *Li S., Wen Z., Hou J. et al.* // Ibid. P. 17797.
21. *Comandini A., Nativel D., Chaumeix N.* // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 14913.
22. *Kalvakala K.C., Pal P., Kukkadapu G., McNenly M., Aggarwal S.* // Ibid. 2022. V. 36. P. 7052.
23. *Xu L., Chang Y., Treacy M. et al.* // Fuel. 2023. V. 331. № 125830.
24. *Battistoni M., Mariani F., Risi F., Poggiani C.* // Energy Procedia. 2015. V. 82. P. 424.
25. *He L., Jingyuan L., Xiumin Y., Mengliang L., Tian Y.* // Ibid. 2019. V. 158. P. 1449.
26. *Zandie M., Ng H.K., Gan S., Said M.F.M., Cheng X.* // Energy. 2022. V. 260. № 125191.
27. Определение детонационных характеристик моторных топлив. ГОСТ Р 52946-2019, ГОСТ Р 52947-2019. М.: Стандартинформ, 2019.
28. *Slavinskaya N.A., Zizin A., Aigner M.* // J. Eng. Gas Turbines Power. 2010. V. 132. P. 111501.
29. *Pitz W., Cernansky N., Dryer F., Egolfopoulos F. et al.* SAE Paper 2007-01-0175.
30. *Andrae J., Brinck T., Kalghatgi G.* // Combust. and Flame. 2008. V. 155. P. 696.
31. *Sakai Y., Miyoshi A., Koshi M., Pitz J.* // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 411.

32. Kim D., Song J., Song H., Lim Y., Lee S., Song H.H. // *Fuel*. 2022. V. 328. № 125286.
33. Slavinskaya N., Riedel U., Saibov E., Herzler J., Naumann C. AIAA Paper 2014-0126.
34. Su X., Ra Y., Reitz R. // *SAE Intern. J. Fuels Lubr.* 2014. V. 7. P. 236.
35. Al-Esawi N., Al Qubeissi M. // *Fuel*. 2021. V. 283. № 118e923.
36. Mehl M., Chen J.Y., Pitz W.J., Sarathy S.M., Westbrook C.K. // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 5215.
37. Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbinet O., Curran H.J., Silke E.J. // *Combust. and Flame*. 2009. V. 156. P. 181.
38. Tanaka S., Ayala F., Keck J.C. // *Ibid.* 2003. V. 133. P. 467.
39. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. // *Ibid.* 1998. V. 114. P. 149.
40. Тумова Н.С., Торохов С.А., Старук А.М. // *Физика горения и взрыва*. 2011. Т. 47. № 2. С. 3.
41. Chang Y., Jia M., Liu Y., Li Y., Xie M. // *Combust. and Flame*. 2013. V. 160. P. 1315.
42. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. // *Ibid.* 2002. V. 129. P. 253.
43. Zheng Z., Lv Z. // *Appl. Energy*. 2015. V. 147. P. 59.
44. Grégoire C.M., Cooper S.P., Petersen E.L. // *Fuel*. 2023. V. 332. № 126234.
45. Liu Y.-D., Jia M., Xie M.-Z., Pang B. // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 4899.
46. Dagaut P., Pengloan G., Ristort A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 1846.
47. Lindgren E.B., Monteiro J.G.S., dos Santos A.R., Fleming F.P., Barbosa A.G.H. // *Fuel*. 2021. V. 303. № 121e205.
48. Al Rashidi M.J., Mehl M., Pitz W.J., Mohamed S., Sarathy S.M. // *Combust. and Flame*. 2017. V. 183. P. 358.
49. Burcat A., Ruscic B. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database. Tech. Rep. № ANL-05/20, TAE 960. Lemont, IL, USA: Argonne National Laboratory, 2005.
50. Krasnoukhov V.S., Porfiriev D.P., Zavershinskiy I.P., Azyazov V.N., Mebel A.M. // *J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 121. P. 9191.
51. Esposito F., Armenise I. // *Ibid.* 2021. V. 125. P. 3953.
52. Hanson R.K., Davidson D.F. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2014. V. 44. P. 103.
53. Miller J.A., Sivaramakrishnan R., Tao Y. et al. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2021. V. 83. № 100886.
54. Simm G.N., Vaucher A.C., Reiher M. // *J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 123. P. 385.
55. Seidel L., Moshhammer K., Wang X. et al. // *Combust. and Flame*. 2015. V. 162. P. 2045.
56. Cai L., Pitsch H., Mohamed S.Y. et al. // *Ibid.* 2016. V. 173. P. 468.
57. Zhang K., Banyon C., Bugler J. et al. // *Ibid.* 2016. V. 172. P. 116.
58. Malewicki T., Comandini A., Brezinsky K. // *Proc. Combust. Inst.* 2013. V. 34. P. 353.
59. Atef N., Kukkadapu G., Mohamed S.Y. et al. // *Combust. and Flame*. 2017. V. 178. P. 111.
60. Tian Z., Pitz W.J., Fournet R., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. // *Proc. Combust. Inst.* 2011. V. 33. P. 233.
61. Yuan W., Li Y., Dagaut P., Yang J., Qi F. // *Combust. and Flame*. 2015. V. 162. P. 3.
62. Malliotakis Z., Banyon C., Zhang K. et al. // *Ibid.* 2019. V. 199. P. 241.
63. Park S., Wang Y., Chung S.H., Sarathy S.M. // *Ibid.* 2017. V. 178. P. 46.
64. Sarathy S.M., Kukkadapu G., Mehl M. et al. // *Ibid.* 2016. V. 169. P. 171.
65. Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 8. С. 10.
66. Lu T., Law C.K. // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. P. 1333.
67. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Бетев А.С., Медведев С.П. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 12. С. 29.
68. Xi S., Xue J., Wang F., Li X. // *Combust. and Flame*. 2020. V. 222. P. 326.
69. Jia M., Xie M. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 2593.
70. Maroteaux F., Noel L. // *Combust. and Flame*. 2006. V. 146. P. 246.
71. Maroteaux F. // *Ibid.* 2017. V. 186. P. 1.
72. Machrafi H., Cavadias S., Amouroux J. // *Fuel Process. Technol.* 2009. V. 90. P. 247.
73. Lee K., Kim Y., Min K. // *Combust. Theory Model.* 2011. V. 15. P. 107.
74. Voglsam S., Winter F. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 203. P. 357.
75. Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Акимов Ю.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 9. С. 35.
76. Kukkadapu G., Kumar K., Sung C.-J., Mehl M., Pitz W.J. // *Combust. and Flame*. 2015. V. 162. P. 2272.
77. Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E., Sochet L.R. // *Ibid.* 1995. V. 102. P. 298.
78. Ciezki H.K., Adomeit G. // *Ibid.* 1993. V. 93. P. 421.
79. Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E., Sochet L.R. // *Proc. Sympos. (Intern. on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst.* 1996. V. 26. P. 747.
80. Frieweger K., Blumental R., Adomeit G. // *Combust. and Flame*. 1997. V. 109. P. 599.
81. Chu H., Xiang L., Nie X., Ya Y., Gu M., E J. // *Fuel*. 2020. V. 269. № 117451.
82. Chu H., Ren F., Xiang L. et al. // *J. Energy Inst.* 2019. V. 92. P. 1821.
83. Hann S., Grill M., Bargende M. SAE Tech. Paper 2018-01-0857.

84. *Kumar R., Padhi U.P., Kumar S.* // *Fuel*. 2022. V. 329. № 125459.
85. *Sok R., Kataoka H., Kusaka J., Miyoshi A., Reitz R.D.* // *Ibid.* 2023. V. 333. № 126508.
86. *Chen B., Wang Z., Wang J.-Y. et al.* // *Fuel*. 2019. V. 236. P. 1282.
87. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Иванов В.С. и др.* // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 8. С. 69.
88. *Zandie M., Ng H.K., Gan S., Said M.F.M., Cheng X.* // *Transport. Eng.* 2022. V. 7. № 100102.
89. *Cho S., Lopez-Pintor D., Sofianopoulos A.* // *Fuel*. 2023. V. 332. № 126236.
90. *Wei J., Liu H., Zhu H., Cai Y., Wang H., Yao M.* // *Ibid.* 2022. V. 327. № 125147.
91. *Steger F., Raffius T., Schulz C. et al.* // *Combust. and Flame*. 2022. V. 244. № 112283.
92. *Sun X., Zhao P., Liang X., Jing G., Zhou Z., Chen G.* // *Fuel*. 2023. V. 334. № 126625.
93. *Li Y., Alfazazi A., Mohan B. et al.* // *Ibid.* 2019. V. 247. P. 164.
94. *Zhong W., Mahmoud N.M., Wang Q.* // *Ibid.* 2022. V. 310. № 122293.
95. *Pischke P., Christ D., Cordes D., Kneer R.* // *Proc. 12th Int. Conf. Liquid Atomiz. Spray Syst. Heidelberg: ICLASS, 2012.*
96. *Туник Ю.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 9. С. 8.
97. *Tunik Y.V.* // *Comput. Math. Math. Phys.* 2018. V. 58. P. 1573.

УДК 662.612

## МЕХАНИЗМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЕНИЯ В ПОРИСТЫХ НАНОТЕРМИТАХ

© 2023 г. В. Г. Кириленко<sup>1</sup>, А. Ю. Долгобородов<sup>1, 2, 3\*</sup>, М. А. Бражников<sup>1</sup>, М. Л. Кусков<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: aldol@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Процесс быстрого горения наноразмерных пористых смесей Al + CuO в кварцевых трубках исследован с помощью высокоскоростной видеосъемки. Математическая обработка кинограмм, полученных с использованием нейтральных светофильтров разной толщины, позволила определить скорости горения на различных участках трубки и экспериментально оценить размеры зон воспламенения и горения наноразмерного термита. Для объяснения механизма распространения горения предложена простая, основанная на законе Дарси, модель фильтрации горячих продуктов через макропоры. По результатам модельных экспериментов с горением наноразмерного термита в трубках с инертными преградами (стеклянные микросферы, воздушные промежутки) получены данные, которые позволили разработать простой алгоритм оценки проницаемости наноразмерной смеси и давления в зоне горения.

**Ключевые слова:** наноразмерные термиты, горение, зона воспламенения, градиент давления, скорость фильтрации, закон Дарси.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23080058, **EDN:** NYOWOE

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Термитные составы с наноразмерными компонентами (далее – нанотермиты (НТ)) имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными смесями окислитель–горючее. За счет увеличения поверхности контакта между реагентами и уменьшения ограничений по тепло- и массопереносу НТ имеют существенно более высокую скорость распространения пламени по сравнению с их микронными аналогами. Скорость распространения горения в высокопористых НТ может достигать более 1000 м/с, при этом выделяемая тепловая энергия сравнима или превосходит теплоту взрыва обычных взрывчатых веществ.

Активные исследования НТ начались с 2000-х годов. В настоящее время имеется большое число публикаций как по методам создания НТ, так и по изучению их свойств. Обзор последних достижений в этой области можно найти, например, в работах [1–5]. Наноразмерные термиты находят свое применение при решении ряда технических задач, таких как разработка новых инициаторов, газогенераторов, микродвигателей и др. Среди

многообразия термитных композиций наиболее привлекательными по энергосодержанию являются смеси Al с оксидами Cu, Mo и Bi.

Для улучшения характеристик НТ необходимо выяснить механизм распространения реакции горения в объеме НТ-смеси, разработать способы изучения этого механизма и оценить параметры, влияющие на распространение реакции горения (РРГ). Скорость РРГ, т.е. скорость, с которой исходная смесь “охватывается” реакцией, характеризует макрокинетику процесса. На эту скорость, как полагают многие исследователи [6–13], в большей степени влияет газовыделение в процессе реакции и пористость состава, а не температура, определяющая кинетику реакции взаимодействия компонентов НТ. Газовыделение создает давление, а пористость – каналы тепло- и массопереноса. Механизм тепло- и массопереноса из реагирующей смеси в глубь исходного вещества является для высокопористых НТ важным объектом исследования [7–10, 13–17].

Распространение реакции горения в НТ-смеси, помещенной в оболочку, является сложным и

разномасштабным процессом. Он включает в себя горение наночастиц, которое при необходимой температуре нагрева определяется кинетикой реакции между окислителем и горючим, находящимися в непосредственном контакте. За счет газовой выделенности и высокой температуры возникает значительный градиент давления [10, 14], который вызывает перемешивание реагентов и продуктов. Затем происходит инжекция промежуточных продуктов в глубь исходной пористой смеси, что приводит к созданию новых очагов реакции в разных направлениях. При горении термитных смесей на основе нанодисперсного Al по данным пирометрических измерений наблюдаются температуры, достигающие 3100–3500 К [7, 13]. При таких температурах образуется существенное количество газообразных продуктов, в том числе целый ряд газообразных субоксидов AlO, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и др. [11, 12].

Кроме зон воспламенения и горения существует и зона догорания, в которой при разрушении оболочки происходит осевое и радиальное распространение (разлет) дореагирующих компонентов. В качестве простой аналогии РРГ можно привести пример “верхового” лесного пожара, который со скоростью ветра (вовлекающего в движение высокотемпературные продукты горения, горящие ветки и хвою и подводящего кислород в зону горения) за короткое время в состоянии поджечь громадные территории лесного массива, хотя скорость горения древесины при этом сравнительно невысока.

В высокопористых термитных смесях нет определенной границы между исходным и горящим веществом (фронта горения). Область воспламенения имеет неоднородную фрактальную структуру (за счет прорыва горячих продуктов в поры) и значительные размеры (порядка нескольких мм). В силу указанных причин измеряемая скорость процесса может зависеть от метода измерения (оптический, электроконтактный, регистрация с помощью термопар, датчиков давления и т.д.).

При использовании оптических способов регистрации распространения по веществу фронта свечения и в предположении, что лишь небольшая часть НТ-смеси прореагировала за ним, можно с большой вероятностью утверждать, что эта скорость не является результатом быстрой кинетики, а есть следствие высокоскоростной инжекции горячих промежуточных продуктов через макропоры. При этом средняя скорость этого процесса при прочих равных условиях зависит, в основном, от установившегося градиента давления и пористости (макроскопической и микро-

скопической) исходной НТ-смеси. В настоящей работе с целью подтверждения выдвинутых выше предположений экспериментально исследовано РРГ нанодисперсной смеси Al + CuO насыпной плотности в закрытых кварцевых трубках с инертными преградами (воздушные промежутки, вискоза, полые стеклянные микросферы) и без таковых.

Регистрация распространения процесса проводилась с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro LC310 (США) при скорости съемки 350–440 тыс. кадр/с. Специально проведенные опыты по регистрации излучения калиброванного источника показали, что для измерения свечения минимальной интенсивности, которое регистрирует видеокамера при высокоскоростной съемке, яркостная температура должна превышать 1500 К. Излучение продуктов горения с меньшей яркостной температурой не регистрировалось. Анализ экспериментальных результатов выполняли на основе данных высокоскоростной видеорегистрации интегрального свечения продуктов, возможность распространения впереди слабосветящейся зоны газообразных продуктов с интенсивностью излучения ниже порога регистрации видеокамеры Phantom Miro LC310 в работе не обсуждается. Также в настоящей работе не рассматривается вопрос об излучательной способности продуктов горения ввиду сложности ее оценки для постоянно меняющегося состава в условиях эксперимента.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные материалы и подготовка НТ-образцов

Смеси термитов готовили ультразвуковым смешиванием нанодисперсных порошков Al и CuO в жидкой среде. Методы изготовления и характеристики полученных таким образом составов подробно описаны в работах [6, 7, 14, 15]. В качестве исходных компонентов смеси использовались: нанодисперсный порошок Al (nAl) со средним размером частиц сферической формы 100 нм (получен в ФИЦ ХФ РАН левитационно-струйным методом [18] с использованием модифицированной установки MİGEN [19], содержание активного металла – более 90%) и нанодисперсный порошок меди (nCuO), содержащий сферические частицы диаметром 40–50 нм (“Передовые порошковые технологии”, Томск). Смеси готовили с массовым соотношением компонентов Al/CuO, близким к стехиометрии (19/81 мас.%), высушивали, просеивали через си-

то с размером ячейки 0.08 мм и проверяли по методикам, описанным в работах [7, 20, 21].

В опытах использовали трубки из кварцевого стекла длиной до 190 мм, внутренним диаметром 2.5–5 мм и толщиной стенки 1–2.5 мм. Масса загрузки образцов смеси в опытах не превышала 800 мг. Среднюю пористость состава рассчитывали по формуле:  $\varepsilon = 1 - \rho/\rho_{TMD}$ , где  $\rho/\rho_{TMD}$  – относительная плотность в долях от теоретической максимальной плотности смеси ( $\rho_{TMD} = 5.01$  г/см<sup>3</sup>). В зависимости от внутреннего диаметра и длины трубки средняя насыпная плотность смеси находилась в пределах  $(0.14–0.16)\rho_{TMD}$ . Торцы трубки запаивались пластиком, а нижняя часть закреплялась на стандартной мишени (см. рис. 1) для лазерного инициирования [22]. В специальных опытах в трубках находились инертные преграды: воздушные промежутки, вискоза, стеклянные микросферы. Использовали пустотелые микросферы внешнего диаметром 80 мкм и плотностью засыпки  $\approx 0.2$  г/см<sup>3</sup>. Воздушные промежутки в трубках формировались с помощью слоев уплотненной вискозы толщиной 1–2 мм.

## 2.2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Иницирование горения исследуемого образца НТ в трубке 6 осуществлялось импульсом лазерного диода 3 с длиной волны излучения 808 нм. Лазерный луч фокусировался линзой 4 на нижнюю часть боковой поверхности трубки, заполненной НТ-смесью. Максимальная плотность мощности излучения достигала 1 кВт/см<sup>2</sup>, длительность лазерного импульса задавалась управляющим компьютером 1. По команде с компьютера блок управления 2 выдавал TTL-синхроимпульс прямоугольной формы, передний фронт которого запускал драйвер лазерного диода и триггер высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro LC310 (США) 8, а задний фронт – отключал лазер. Стекла 5 служат для защиты оптической системы лазера и видеокамеры от разлетающихся осколков трубки и продуктов реакции НТ. Управление текущими настройками видеокамеры, сохранение и обработка видеофайлов осуществлялись компьютером с использованием программного обеспечения Vision Research (США).

После обработки экспериментальных кинограмм (последовательности кадров скоростной съемки РРГ) строили  $x-t$  диаграмму (за начало отсчета принимались координата точки и момент инициирования горения). Диаграмма позволяла с точностью от 1 до 6% определять среднюю



Рис. 1. Образец НТ-смеси (черный цвет), разделенный инертной преградой из пустотелых стеклянных микросфер (серый цвет).

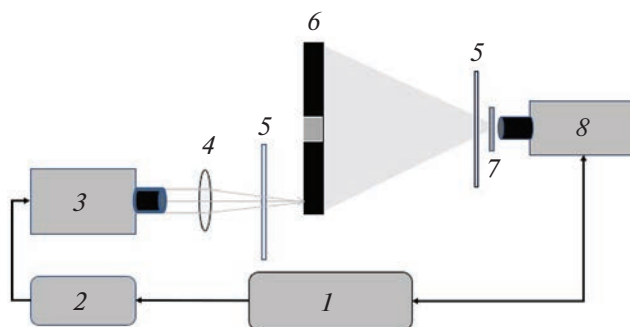


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – управляющий компьютер, 2 – интерфейс управления, 3 – лазерный диод, 4 – линза, 5 – защитные стекла, 6 – исследуемый образец, 7 – нейтральный светофильтр, 8 – камера Phantom Miro LC310.

скорость РРГ на различных участках трубки. Изменения скорости по оси трубки рассчитывали численным дифференцированием исходной  $x-t$  диаграммы. Видеозаписи, сделанные с использованием нейтральных светофильтров 7 разной толщины, обеспечивали измерение скоростей РРГ и получение максимальной информации о ширине зоны воспламенения НТ-смеси.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Экспериментальное определение скорости РРГ

Основная часть исследований процесса РРГ проводилась в вертикально расположенных трубках, чтобы исключить геометрические искажения зоны горения, возникающие в горизонтальных трубках [6, 7]. На рис. 3 показана кинограмма опыта в трубке (внутренний диаметр  $d_{in} = 3.5$  мм, толщина стенки  $h_w = 1$  мм). От момента инициирования (первый кадр) и вплоть до 10-го кадра скорость РРГ растет и достигает  $\sim 870$  м/с (см. рис. 4). При этом в передней части зоны горения видна слабосветящаяся область, предшествующая интенсивному свечению (формирование ее

Интервал между кадрами – 9,08 мкс, светофильтр НС8 – 5мм

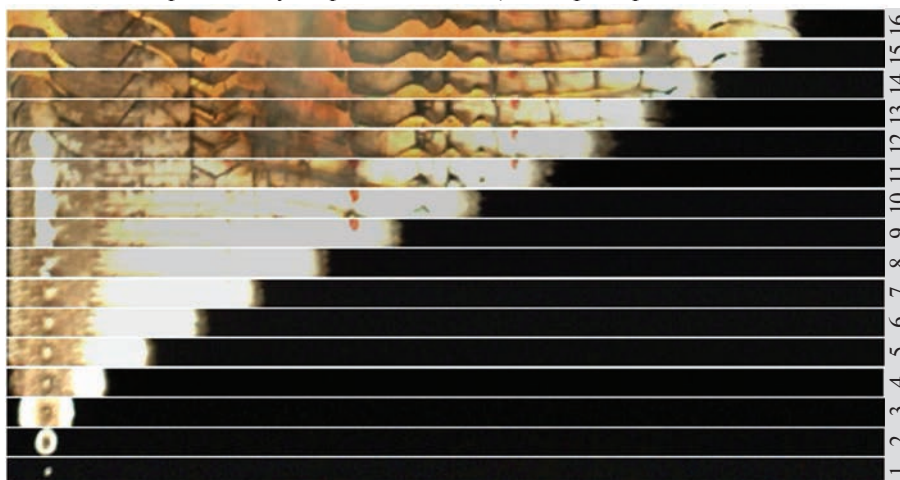


Рис. 3. Кинограмма РРГ в тонкостенной трубке ( $h_w = 1$  мм).

заметно после четвертого кадра). На 10-ом кадре видно, что в стенке трубки появляется трещина, и далее область разрушения оболочки “догоняет” зону горения. В результате происходит сброс давления в трубке и скорость падает ниже 500 м/с. Затем скорость снова начинает расти до образования новой трещины в оболочке и так ее колебания в диапазоне от 450 до 700 м/с наблюдаются до конца трубки (см. рис. 4).

По нашему мнению, эти результаты подтверждают влияние давления на скорость РРГ. В трубках с более толстой стенкой ( $h_w \geq 2$  мм) разрушения оболочки в процессе продвижения зоны горения не происходит, и скорость РРГ растет с переменным градиентом. Разрушение трубки возникает одновременно по всей длине в процессе догорания НТ-смеси, который длится от 3 до 12 мс в зависимости от массы заряда и прочности трубки.

Результаты регистрации процесса свечения в длинной (190 мм) трубке (см. рис. 5) показывают, что на начальном участке разгона реакции ( $\sim 10$  мм от точки инициирования) градиент скорости составляет около 50 м/(с · мм), а затем он снижается до средних значений 4–5 м/(с · мм). В дальнейшем такой режим распространения будем называть квазистационарным. Отметим, что к концу трубки скорость РРГ может достигать 1100 м/с.

Для исследования механизма РРГ в трубки встраивались инертные преграды и изучалось их влияние на характеристики процесса распространения волны горения. Общий вид такого образца схематично представлен на рис. 6.

В табл. 1 приведены данные по измерению скоростей РРГ на разных участках составного за-

ряда НТ Al/CuO ( $\epsilon = 0.85$ ) и разных преград ( $u_{av}$  и  $u_{max}$  – средняя и максимальная скорости,  $u_{I-II}$  – скорость на границе раздела зон I и II,  $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$  – размеры соответствующих зон, см. рис. 6). На рис. 7 показаны отдельные кадры скоростной съемки РРГ в трубке с воздушным промежутком (скорость съемки – 400 тыс. кадр/с). Нулевой кадр слева – фотография исходного образца с калибровочным масштабом.

На первых десяти кадрах кинограммы, соответствующих участку I рис. 6, виден установившийся квазистационарный режим РРГ. Далее, в воздушном зазоре на участке II (кадры 11–18) начинается резкое увеличение скорости РРГ с одно-

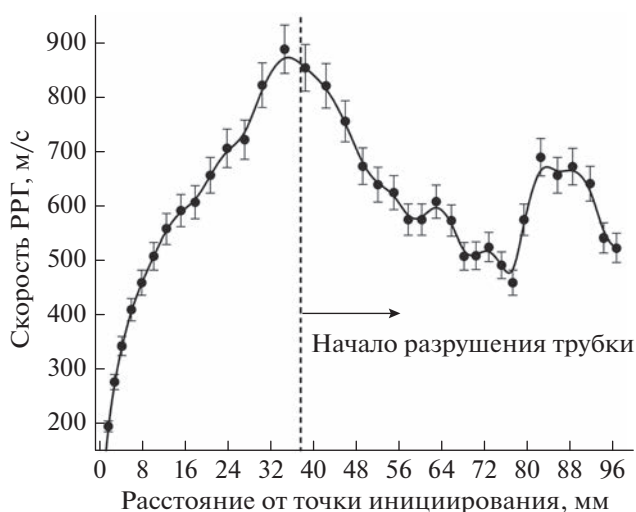


Рис. 4. Скорость РРГ в разных сечениях тонкостенной трубки ( $h_w = 1$  мм,  $d_{in} = 3.5$  мм).

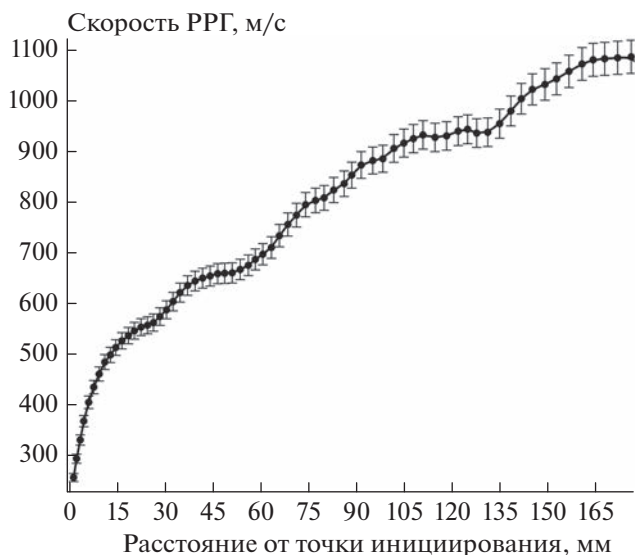


Рис. 5. Скорость РРГ в разных сечениях толстостенной трубки ( $h_w = 2.5$  мм,  $d_{in} = 2.5$  мм).

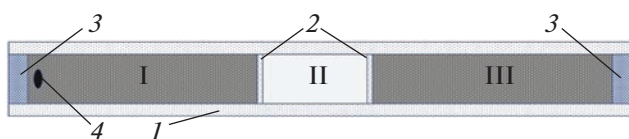


Рис. 6. Схема составного заряда для исследования РРГ в НТ-смеси (I, III) с преградой (II): 1 – кварцевая трубка, 2 – перегородки из вискозы (только для воздушной преграды), 3 – пластиковые заглушки, 4 – область лазерного инициирования.

временным падением уровня свечения (температуры) горячих струй. При этом максимальная скорость распространения свечения возрастает до 1800 м/с и более. Затем после реиницирования РРГ в НТ-смеси участка III на нем практически сразу устанавливается та же скорость, что и в области I (кадры 19–26). Одновременно регистрируется повышенная интенсивность свечения, кото-

рое распространяется по участку II в обратном направлении со скоростью  $(1100 \pm 40)$  м/с, что свидетельствует о потоке горячих продуктов из области III (кадры 20–26 с относительно большим уровнем свечения в области II). На рис. 8 и 9 представлена  $x-t$  диаграмма обработки данной видеорегистрации и даны значения скорости РРГ в разных сечениях трубки. Резкое падение скорости горячих струй перед их истечением в воздух (до 500 м/с) происходит из-за перегородок 2, формирующих воздушный промежуток (см. рис. 6). В экспериментах с частично заполненными трубками, где НТ-смесь и воздух находятся в непосредственном контакте, скорость горячих струй после выхода на границу раздела не падает, а сразу резко увеличивается почти в три раза (см. табл. 1, строка 2). Введение в трубку с НТ-смесью воздушных промежутков позволяет значительно снизить массу заряда при небольшом уменьшении средней скорости РРГ по сравнению с полностью заполненной трубкой той же длины.

Следует отметить, что полученные нами результаты с воздушными промежутками отличаются от результатов работы [8]. Согласно данным из этой работы, температура горячих продуктов реакции  $Al + CuO$  при их расширении в воздух не меняется из-за продолжающейся в них реакции и составляет в среднем  $\sim 3000$  К. Однако в наших опытах регистрируется падение интенсивности свечения, что может свидетельствовать о снижении температуры за счет расширения продуктов, несмотря на возможное протекание реакции (см. рис. 7).

В опытах с преградой из вискозы также была обнаружена возможность реиницирования РРГ в НТ-смеси участка III, но ввиду сложной иррегулярной структуры преграды из вискозы опыты с ней больше не проводились.

В дальнейшем проводились эксперименты с преградами, имеющими регулярную структуру из стеклянных микросфер определенного размера.

Таблица 1. Величины скорости РРГ в НТ-смеси с разными типами преград

Тип преграды	Участки составного заряда (рис. 6)									
	I (Al/CuO)				II (преграда)			III (Al/CuO)		
	$L_I$ , мм	$u_{av}$ , м/с	$u_{max}$ , м/с	$u_{I-II}$ , м/с	$L_{II}$ , мм	$u_{av}$ , м/с	$u_{max}$ , м/с	$L_{III}$ , мм	$u_{av}$ , м/с	
Воздух	46	$830 \pm 20$	$990 \pm 20$	$500 \pm 20$	27	$1700 \pm 50$	$1820 \pm 30$	38	$840 \pm 20$	
	57	$560 \pm 10$	$650 \pm 20$	$640 \pm 20$	36	$1430 \pm 30$	$1460 \pm 30$	Отсутствует		
Вискоза	52	$820 \pm 10$	$910 \pm 20$	$910 \pm 20$	13	$280 \pm 20$	$350 \pm 30$	36	$780 \pm 20$	
Стеклянные микросферы, 80 мкм	51	$830 \pm 10$	$880 \pm 20$	$850 \pm 10$	14	$460 \pm 10$	$490 \pm 40$	36	$740 \pm 20$	



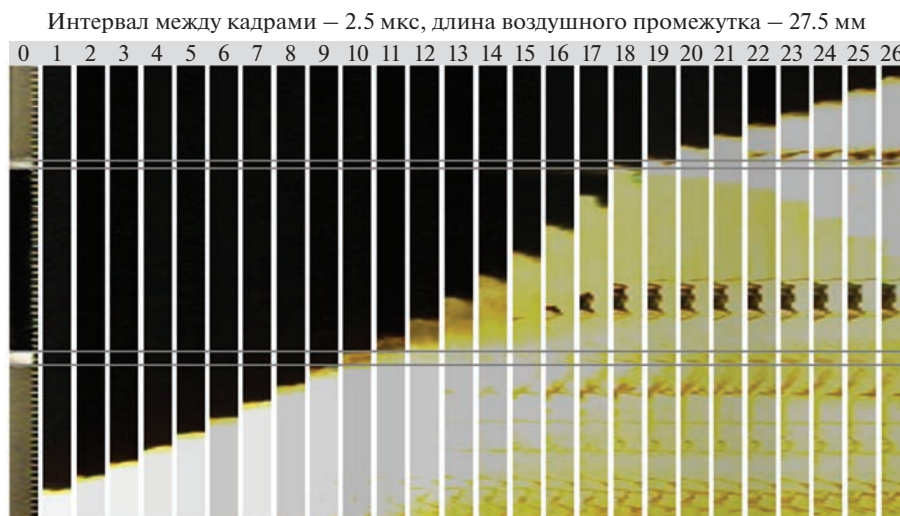


Рис. 7. Кинограмма РРГ в трубке с воздушным промежутком (без светофильтра).

Результаты обработки данных видеорегистрации для одного из опытов в трубке с такой преградой представлены на рис. 10 и 11. Из рис. 11 видно, что после выхода на границу с преградой на начальном участке происходит резкое снижение скорости распространения свечения в преграде (область II) почти в три раза. Однако в дальнейшем (через  $\sim 8$  мкс) происходит восстановление скорости распространения свечения до средних значений около 460 м/с. После фильтрации горячих продуктов через слой микросфер происходит реиницирование горения НТ на участке III. Скорость РРГ начинает расти и быстро достигает величин, близких к значениям на участке I.

Полученные результаты по передаче РРГ через инертные преграды из микросфер могут быть описаны в рамках упрощенной модели фильтрации горячих продуктов в приближении идеального газа.

### 3.2. Режим фильтрации при горении НТ

#### 3.2.1. Описание модели РРГ в низкоплотной НТ-смеси

Состав термитной смеси Al/CuO после изготовления и просеивания представляет собой пористые конгломераты со средним размером  $\sim 80$  мкм, каждый из которых состоит из агрегированных наночастиц исходных компонентов nAl и nCuO. При этом между самими конгломератами существуют макропоры, сравнимые с ними по размеру (см. рис. 12).

Скоростная видеосъемка процесса РРГ в смеси Al/CuO для квазистационарного режима показала наличие устойчивой двухзонной картины го-

ловной области – относительно слабосветящейся зоны, плавно переходящей в более ярко светящуюся область (см. рис. 3 и 7). Обе зоны распространяются по веществу примерно с одной и той же скоростью. В связи с этим было предположено, что яркая зона (с более высокой температурой) соответствует области, в которой начинается рост давления и полностью разрушаются конгломераты, а реакция в какой-то степени уже прошла и развивается далее по поверхности раздела наноразмерных компонентов смеси. Менее яркая зона – область, в которую за счет градиента давления горячие продукты и газообразные полупродукты проникают в виде струй по каналам макропор, поджигая конгломераты исходной смеси микронного размера (см. рис. 13).

Характерный размер зоны воспламенения  $\Delta x$  можно оценить экспериментально по относительному изменению яркости свечения вдоль оси трубки на определенном расстоянии от точки инициирования ( $\sim 30$  мм). Примем за начало отсчета положение края зоны максимального свечения, предположив, что это – граница зоны горения С и зоны воспламенения В, и будем отмечать относительное изменение яркости свечения от максимального до нулевого. Программное обеспечение камеры Phantom Miro LC310 позволяет надежно фиксировать интегральную (по спектру) яркость свечения в диапазоне изменения ее величины на порядок (от 25 до 255 в относительных единицах).

Для получения достоверных данных было проведено большое число экспериментов с видеосъемкой процесса РРГ в смеси Al/CuO ( $\epsilon = 0.85$ ), в которых световой поток был ослаблен с помо-

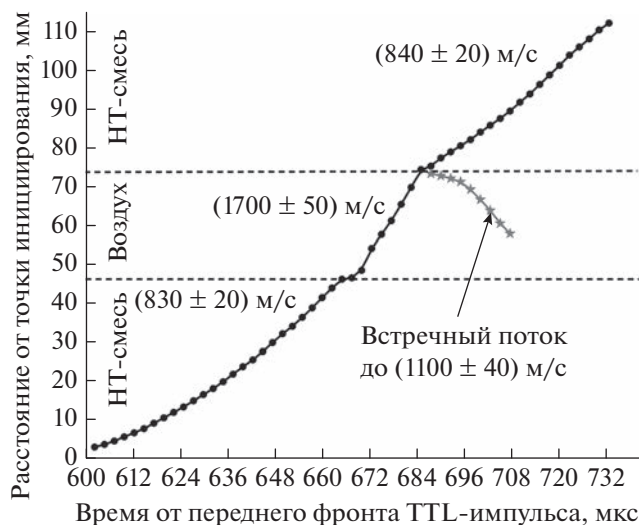


Рис. 8. Диаграмма  $x-t$  видеорегистрации РРГ в трубке с воздушной преградой.

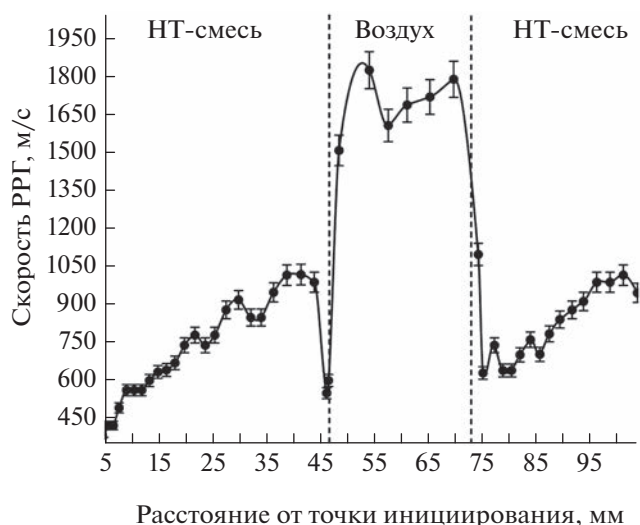


Рис. 9. Скорость РРГ в разных сечениях трубки с воздушной преградой в HT-смеси.

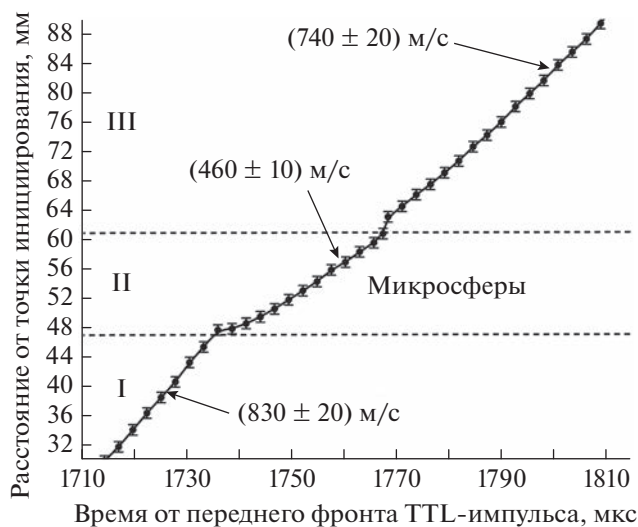


Рис. 10. Диаграмма  $x-t$  видеорегистрации РРГ в трубке с преградой из стеклянных микросфер.

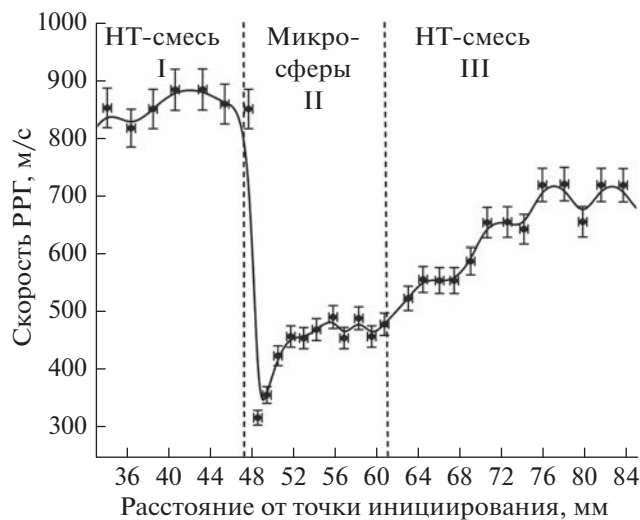


Рис. 11. Скорость РРГ в трубке с преградой из стеклянных микросфер в HT-смеси.

шью нейтральных светофильтров марки НС-8. Толщина светофильтров  $l$  варьировалась в диапазоне от 0 (без светофильтра) до 5 мм; при  $l = 5$  мм поток ослаблялся в  $\approx 25$  раз. Согласованность данных в опытах с разными светофильтрами, установленными на одном расстоянии от точки поджига (30 мм), позволила провести “сшивку” результатов измерений и получить обобщенный профиль изменения относительной яркости в зоне воспламенения В вплоть до зоны горения С при квазистационарном режиме РРГ. Этот экспериментальный профиль приведен на рис. 14. Из рисунка видно, что характерный размер  $\Delta x$  обозначает расстояние между точками на оси трубки,

на котором относительный уровень свечения меняется от 10% до 90%. Имеющийся на профиле перегиб ( $\Delta x = 3.5-4$  мм) характеризует переход к области единичных горячих струй, которые вырываются вперед и формируют начало зоны слабого свечения.

Поскольку интенсивность свечения зависит от температуры в гораздо большей степени ( $\sim T^4$ ), чем давление ( $\sim T$ ), и газовыделение, в основном, происходит в зоне горения С, можно утверждать с достаточным основанием, что зона появления и нарастания свечения (граница зон А и В на рис. 13) и зона возникновения градиента давления в вы-

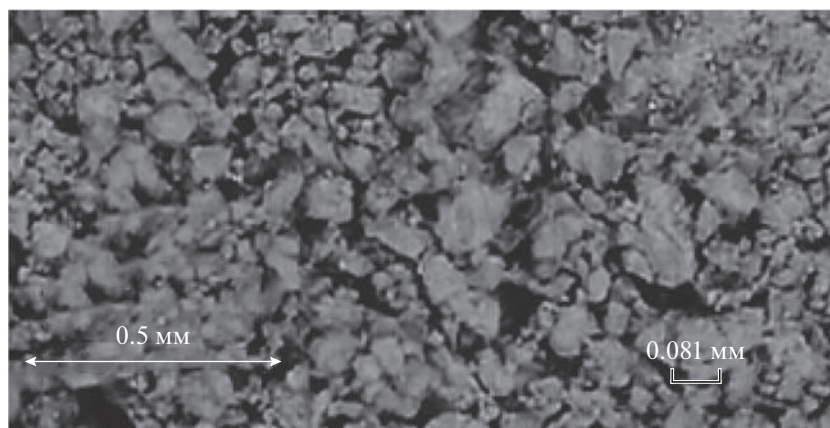


Рис. 12. Макроструктура исходной высокопористой НТ-смеси Al/CuO.

сокопористых НТ-составах (граница зон В и С) разнесены в пространстве на расстояние порядка  $\Delta x$ . Это предположение подтверждается данными работы [14], в которой приход волны горения регистрировался в нескольких сечениях трубки, как приемником излучения, так и датчиком давления. В своих экспериментах авторы зафиксировали задержку по времени начала регистрации импульса давления относительно оптического сигнала излучения фронта горения в диапазоне 5–6 мкс. При скорости распространения волны горения  $\sim 800$  м/с ширина зоны воспламенения составит  $\sim 4$ –5 мм, что соответствует нашим экспериментальным данным (см. рис. 14).

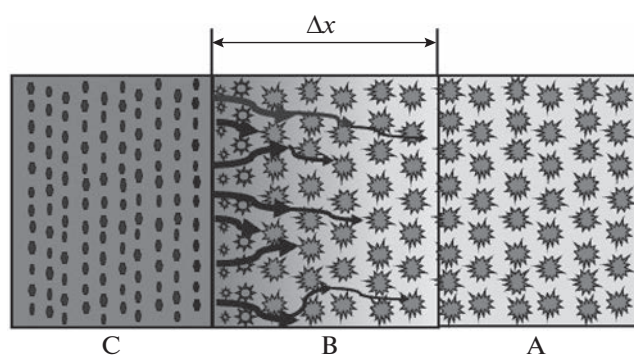


Рис. 13. Схема РРГ в НТ-смеси: А – исходная низкоплотная НТ-смесь, состоящая из пористых конгломератов микронного размера; В – зона воспламенения горячими струями, где реакция инициируется на поверхности отдельных конгломератов, при этом они разрушаются; ширина зоны  $\Delta x$  – расстояние, на котором происходит основное нарастание интенсивности свечения; С – зона горения, где реакция происходит по всей поверхности контакта наночастиц и вещество может находиться в любых фазовых состояниях; начинается быстрый рост давления с максимальным градиентом, за счет которого горячие струи инжектируются в зону В.

На рис. 15 наши данные по изменению интенсивности излучения по оси трубки и профиль нарастания давления из работы [14] представлены в относительных единицах. Так же как на рис. 14, начало координат находится у края зоны максимального свечения в предположении, что это – граница зоны горения С и зоны воспламенения В.

Из сопоставления экспериментальных данных (см. рис. 15) можно сделать вывод, что при распространении горения со скоростью  $\sim 800$  м/с давление в трубке постоянно растет (с уменьшением градиента) и достигает своего максимального значения при удалении от границы начала свечения на расстояние  $\sim 30$  мм. Можно предположить, что скорость РРГ, в основном, определяется начальным (максимальным, согласно данным работы [14]) градиентом давления, формируемым в узкой зоне на границе областей С и В.

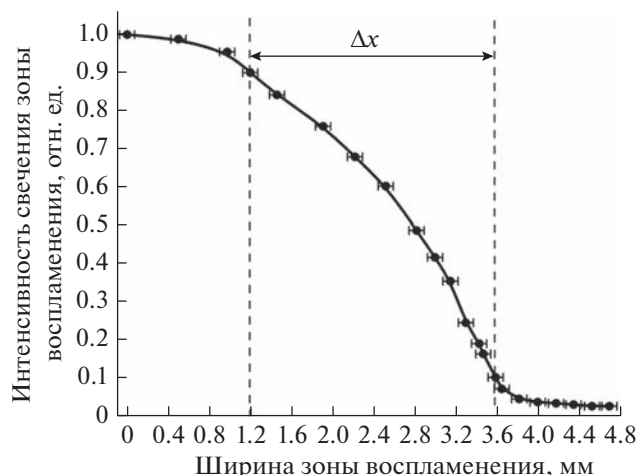


Рис. 14. Профиль изменения относительной яркости в зоне воспламенения НТ-смеси Al/CuO ( $\epsilon = 0.85$ ).

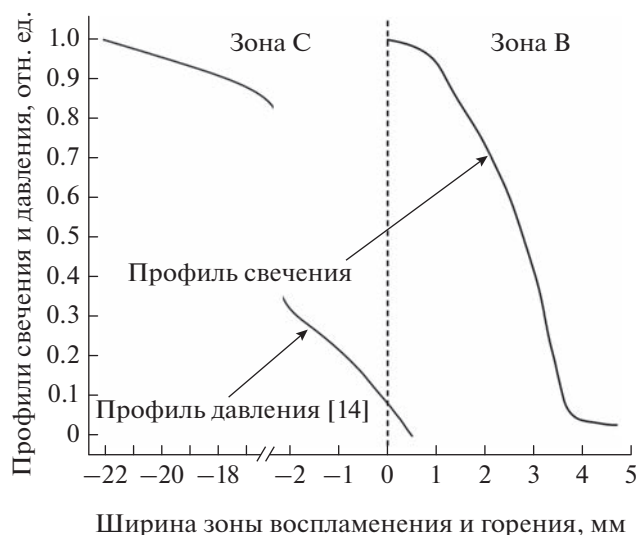


Рис. 15. Взаимное расположение профилей давления [14] и интенсивности излучения (в отн. ед.) при квазистационарном РРГ в трубке с НТ Al/CuO.

Для объяснения механизма квазистационарного процесса РРГ в такой системе можно предложить модель, в рамках которой инжекция высокотемпературных струй, поджигающих исходный состав, рассматривается в одномерном приближении, как процесс неизотермической фильтрации горячей субстанции через матрицу еще не прореагировавшего вещества с порами микронного размера. На основании сделанных ранее оценок [6, 9] считаем, что характерное время теплопроводности в макромасштабе много больше времени фильтрации через зону воспламенения, а модель процесса можно обосновать по закономерностям течения жидкости и газа в пористой среде [23, 24].

Пользуясь результатами, полученными при изучении РРГ в базовой смеси и модельных опытах с инертными преградами, в рамках рассмотренных предположений проведем оценку проницаемости НТ-смеси и давления на границе областей С и В (см. рис. 13).

### 3.2.2. Применение закона Дарси к описанию механизма РРГ

Предположим, что распространение потока горячего газа (струй) в высокопористой среде исходной НТ-смеси подчиняется закону Дарси (Darcy) [9, 23]. В одномерном приближении это полуэмпирическое соотношение, используемое для моделирования течения жидкости в пористой среде:

$$u_D = -\frac{K}{\mu} \frac{dP}{dx}, \quad (1)$$

где  $K$  — проницаемость пористой среды,  $\mu$  — динамическая вязкость флюида струй,  $dP/dx$  — градиент давления в среде (в одномерном приближении),  $u_D$  — скорость фильтрации Дарси.

Поскольку скорость Дарси имеет смысл объемного расхода флюида через единичную площадку в единицу времени, средняя скорость течения горячих струй в поровых каналах  $u$  (которая определяется нами, как скорость распространения границы светящегося фронта), будет выше и связана со скоростью Дарси ( $u_D$ ) соотношением [23]:

$$u = u_D/\varepsilon. \quad (2)$$

В дальнейшем именно эту скорость  $u$  мы будем интерпретировать, как скорость фильтрации горячих струй через пористую среду.

По закону Дарси проницаемость  $K$  определяется только характеристиками структуры исходной пористой среды, однако для наноразмерных термитных смесей эта величина никогда не измерялась. Исходя из полуэмпирической модели Козени (Kozeny), проницаемость произвольных уплотненных слоев может быть определена по уравнению Козени–Кармана (Kozeny–Carman) как функция пористости  $\varepsilon$  и характерного размера пор  $d_p$  [23]:

$$K = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{k_k (1 - \varepsilon)^2}, \quad (3)$$

где  $k_k$  — константа Козени, определяемая опытным путем.

В экспериментах, описанных ранее, в центральную часть трубки с исходной НТ-смесью встраивалась преграда из стеклянных микросфер. При плотной упаковке пористость слоя одинаковых микросфер не зависит от их диаметра, и для расчета проницаемости ( $K_{sph}$ ) такого слоя можно с большой точностью использовать упрощенное уравнение Козени–Кармана [23]:

$$K_{sph} = \frac{\varepsilon^3 d^2}{180(1 - \varepsilon)^2}, \quad (4)$$

где пористость  $\varepsilon$  для случайно упакованных сфер лежит в интервале от 0.38 до 0.41 (примем для нашей задачи  $\varepsilon_{sph} = 0.4$ );  $d$  — диаметр микросфер, 80 мкм. Подставив указанные выше значения в выражение (4), получим для наших условий коэффициент проницаемости слоя сферических частиц  $K_{sph} = 6.3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ .

Процесс распространения горения в высокопористой НТ-смеси обусловлен фильтрацией струй, среднепоровая скорость которых определяется экспериментально. Можно предположить, что струи

при температуре горения выше 3000 К [7, 8, 20] состоят из газовой фазы, образованной воздухом, содержащимся в порах, промежуточными продуктами окисления алюминия (субоксидами  $AlO$ ,  $Al_2O$  и пр.), парами меди и др.

Скорость распространения горячих струй в преграде из микросфер определена экспериментально в разделе 3.1 (см. рис. 11, зона II). За исключением начального участка зоны II, величина этой скорости не меняется и составляет:  $u_{sph} = u_{av} = 460$  м/с (на расстоянии  $L \approx L_{II}$ ). Тогда, с учетом выражения (2), проинтегрируем по  $x$  уравнение Дарси (1) для среды из микросфер:

$$P = - \left( \frac{\mu}{K_{sph}} u_{sph} \varepsilon_{sph} \right) x + \text{const.}$$

Используя граничное условие  $x = L \rightarrow$  давление равно атмосферному  $P = P_{atm}$ , получим значение константы; тогда соотношение для давления  $P$  в слое микросфер (до инициирования НТ в зоне III) будет выглядеть следующим образом:

$$P = P_{atm} + \left( \frac{\mu}{K_{sph}} u_{sph} \varepsilon_{sph} \right) (L - x). \quad (5)$$

Если не учитывать нестационарный процесс в переходном слое шириной  $\sim 4$  мм (которая определяется по узкой зоне падения скорости до значений около 300 м/с, см. рис. 11, область II), давление в микросферах  $P_{sph}$  на границе с НТ-смесью будет таким же, как при значении  $x = 0$  в формуле (5), т.е.:

$$P_{sph} = P_{atm} + \left( \frac{\mu}{K_{sph}} u_{sph} \varepsilon_{sph} \right) L. \quad (6)$$

Тогда из уравнения неразрывности и предположения, что состояние горячего газового потока при переходе границы НТ–микросферы (зоны I–II, рис. 6.) подчиняется закону Пуассона, получим соотношение между давлениями газа в НТ и микросферах:

$$P_{nt} = P_{sph} \left( \frac{u_{sph} \varepsilon_{sph}}{u_{nt} \varepsilon_{nt}} \right)^\gamma. \quad (7)$$

Давление в НТ-смеси на границе с микросферами оценим, используя следующие значения: показатель адиабаты  $\gamma = 1.3$ , коэффициент динамической вязкости воздуха  $\mu = 1.8 \cdot 10^{-5}$  Па · с [25],  $u_{nt} = 830$  м/с и  $\varepsilon_{nt} = 0.85$ . Тогда из выражения (7) с учетом уравнения (6) имеем:  $P_{nt} \approx 0.9$  МПа.

Верификацию величины  $P_{nt}$  можно провести по экспериментальным данным раздела 3.1 (скорости РРГ в трубках с воздушной преградой). В предположении изоэнтропичности процесса,

рассчитаем скорость истечения газа в воздушный промежуток. Оценку проведем в первом приближении, рассмотрев в качестве истекающей среды идеальный газ под давлением  $P_{nt}$ , разогретый до температуры горения НТ-смеси ( $T_{nt}$ ), и имеющий начальную скорость  $u_D = \varepsilon_{nt} u_{nt}$ .

Уравнение сохранения энергии в интегральной форме с указанными выше приближениями имеет вид (уравнение Бернулли–Сен-Венана) [26]

$$\frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} \frac{\gamma}{\gamma - 1} = \text{const.} \quad (8)$$

Для адиабатного процесса из уравнений состояния идеального газа и Бернулли–Сен-Венана (8) в газовом потоке определяется скорость истечения газа  $u_{atm}$  в воздушную среду с давлением  $P_{atm}$ :

$$u_{atm} = \left\{ (\varepsilon_{nt} u_{nt})^2 + \frac{T_{nt} R}{M} \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_{atm}}{P_{nt}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \right\}^{1/2}, \quad (9)$$

где:  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8.31$  Дж/моль · К);  $M$  – молярная масса истекающего газа (для воздуха – 0.029 кг/моль);  $\gamma = C_p/C_v$  – показатель адиабаты (для воздуха  $\gamma \approx 1.3$ );  $C_p$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $C_v$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме;  $P_{atm}$  – давление в воздушной среде (принимается  $\approx 0.1$  МПа).

Из экспериментов по измерению скорости РРГ в трубках с воздушной преградой имеем (см. табл. 1 и рис. 9):  $u_{nt} \approx 830$  м/с,  $u_{atm} \approx 1830$  м/с (максимальное значение). Подставляя эти данные в уравнение (9), и взяв экспериментальное значение  $T_{nt} \approx 3100$  К из работы [7], получим величину давления в НТ-смеси на границе с воздухом  $P_{nt} \approx 0.74$  МПа. Используя расчетное значение адиабатической температуры горения смеси Al/CuO (2840 К из работы [27]), имеем  $P_{nt} \approx 0.94$  МПа.

Полученная в ходе оценки величина в (7–9) бар – это то давление, которое, собственно, и продуцирует струи, поджигающие исходную НТ-смесь. Эта величина более чем на порядок отличается от максимальных давлений, измеренных в работе [14], что подтверждает картину распределения относительных величин давления и интенсивности излучения при стационарном РРГ, как это показано на рис. 15.

Проницаемость  $K_{nt}$  для НТ-смеси Al/CuO можно определить экспериментально, одновременно измерив скорость РРГ и начальный градиент давления:

$$K_{nt} = \mu \varepsilon_{nt} u_{nt} / (dP/dx)_{nt}. \quad (10)$$

Искомый градиент можно оценить по экспериментальным данным из работы [14]. Обработав представленную авторами этой работы осциллограмму с первого по порядку датчика давления для НТ-смеси Al/CuO при скорости горения  $\approx 800$  м/с, получим при  $P_{nt} \approx 0.9$  МПа значение градиента давления  $(dP/dx)_{nt} \approx 1.3 \cdot 10^9$  Па/м. Далее, с помощью выражения (10) оценим проницаемость НТ ( $\epsilon_{nt} = 0.94$ ,  $u_{nt} = 800$  м/с [14]) как

$$K_{nt} \approx 10^{-11} \text{ м}^2.$$

В работе [8] измерялась скорость РРГ в смеси частиц алюминия микронного размера с нанодисперсным оксидом меди ( $\mu\text{Al}/n\text{CuO}$ ) в частично заполненных (от 20 до 100 мм) трубках длиной 120 мм, внутренним диаметром 3 мм. В частности, авторы работы [8] утверждают, что при любой нагрузке трубок смесью скорость разлета горячих струй в воздухе стремится к своему предельному значению  $\sim 1000$  м/с. Например, для трубки, заполненной на 60 мм, скорости составили: в смеси – 430 м/с, в воздухе – 1050 м/с.

Нами были проведены аналогичные измерения для частично заполненной трубки (57 из 100 мм) внутренним диаметром 4.5 мм (см. табл. 1). При скорости РРГ в НТ-смеси Al/CuO, равной ( $560 \pm 5$ ) м/с средняя скорость горячих струй в воздухе составила ( $1430 \pm 30$ ) м/с. Для данных условий эксперимента с помощью формулы (9) при  $T_{nt} \approx 3100$  К [7] можно оценить величину давления как  $P_{nt} \approx 0.3$  МПа. Предполагая, что для высокопористых НТ-смесей проницаемость меняется слабо, используя уравнение (10), определим градиент давления для скорости горячих струй в 560 м/с. Величина градиента составит  $dP/dx \approx 8.8 \cdot 10^8$  Па/м. Тогда для полученного выше значения  $P_{nt}$  легко оценить ширину участка зоны горения в  $\Delta x_p \sim 0.3$  мм, на котором формируется искомый градиент.

Таким образом, несмотря на достаточно грубые предположения, на основе предлагаемой модели фильтрации можно получать достаточно близкие к экспериментальным результатам оценки скоростей распространения реакций горения в наноразмерных термитных смесях Al/CuO, если допустить ведущую роль градиента давления в газообразных продуктах горения. Более сложные модели показывают возможность формирования в пористых средах ячеистой структуры волны горения [28, 29], однако в наших условиях по регистрации яркости свечения продуктов с боковой поверхности стеклянных трубок зарегистрировать такой режим горения не представляется возможным.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы с помощью высокоскоростной видеорегистрации были измерены скорости и исследованы особенности распространения реакции горения в пористой смеси нанодисперсных порошков Al + CuO в трубках из кварцевого стекла с различными преградами. При скорости РРГ в НТ-составе более 800 м/с в воздушном промежутке зафиксирована скорость разлета светящихся продуктов более 1800 м/с. Исследована передача РРГ через воздушную преграду: показано, что внедрение в трубку с НТ воздушных промежутков (длиной до 40 мм каждый) приводит к некоторому снижению средней скорости РРГ по сравнению с полностью заполненной трубкой той же длины, однако их использование позволяет значительно уменьшить массу НТ-смеси и увеличить безопасность эксперимента. Обнаружена способность реинициирования реакции через инертные преграды с меньшей пористостью (стеклянные микросферы, вискоза) протяженностью до 30 мм.

По относительному изменению яркости свечения фронтальной области на оси трубки определен характерный размер зоны воспламенения  $\Delta x$ , в которую горячие продукты и полупродукты в виде струй проникают по каналам макропор, поджигая конгломераты исходной смеси микронного размера. Показано, что зона появления и нарастания свечения (граница зон А и В на рис. 13) и зона возникновения градиента давления в высокопористых НТ-составах (граница зон В и С) размещены в пространстве на расстояние порядка  $\Delta x$ . Ранее это явление было обнаружено экспериментально авторами работы [14], но никак не прокомментировано.

Для объяснения высокоскоростного РРГ предложена упрощенная модель, основанная на предположении ведущего влияния создаваемого в процессе горения НТ градиента давления на скорость РРГ. В этой модели инъекция высокотемпературных струй, поджигающих исходный состав, рассматривается, как процесс неизотермической фильтрации горячей субстанции через неподвижную матрицу исходного вещества с порами микронного размера.

По модельным опытам с инертными преградами (микросферы, воздушный промежуток) выявлены характерные черты исследуемого механизма и, в рамках рассмотренных предположений, проведены оценки проницаемости НТ-смеси и давления на границе зон воспламенения и горения. Результаты расчетов согласуются с независимыми экспериментальными данными, что, в свою очередь, говорит о достоверности предложенного

механизма РРГ. В дальнейших исследованиях желательнее изучить более широкий круг НТ-составов повышенной плотности с целью верификации модели и уточнения ее области применимости.

Работа выполнена за счет субсидий Министерства науки и высшего образования, выданных ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания № FFZE-2022-007 и ОИВТ РАН № 075-01056-22-00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Energetic nanomaterials: synthesis, characterization, and application / Eds. Zarko V.E., Gromov A.A. Amsterdam: Elsevier, 2016.
2. Nano-Energetic Materials: Energy, Environment and Sustainability / Eds. Bhattacharya S., Agarwal A.K., Rajagopalan T., Patel V.K. Singapore: Springer Nature Singapore, 2019.
3. Yetter R.A. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. № 1. P. 57; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.09.008>
4. Polis M., Stolarczyk A., Glosz K., Jarosz T. // Materials. 2022. V. 15. № 9. P. 3215; <https://doi.org/10.3390/ma15093215>
5. Pantoya M., Granier J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. V. 85. P. 37; <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7342-z>
6. Dolgoborodov A.Yu., Kirilenko V.G., Brazhnikov M.A. et al. // Def. Technol. 2022. V. 18. № 2. P. 194; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.01.006>
7. Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю. и др. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 1. С. 82.
8. Densmore J.M., Sullivan K.T., Gash A.E., Kuntz J.D. // Propellants Explos. Pyrotech. 2014. V. 39. № 3. P. 416; <https://doi.org/10.1002/prep.201400024>
9. Wang Y., Dai J., Xu J., Shen Y. et al. // Vacuum. 2021. V. 184. P. 109878; <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109878>
10. Weismiller M.R., Malchi J.Y., Yetter R.A., Foley T.J. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. № 2. P. 1895; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.191>
11. Baijot V., Rouhani M., Rossi C., Esteve A. // Combust. and Flame. 2017. V. 180. P. 10; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.031>
12. Egan G., Zachariah M. // Ibid. 2015. V. 162. P. 2959; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.04.013>
13. Jacob R., Kline D., Zachariah M. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 115902; <https://doi.org/10.1063/1.5021890>
14. Sanders V., Asay B., Foley T. et al. // J. Propul. Power. 2007. V. 23. № 4. P. 707; <https://doi.org/10.2514/1.26089>
15. Saceleanu F., Idir M., Chaumeix N., Wen J.Z. // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 465; <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00465>
16. Jabraoui H., Esteve A., Schoenitz M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 25. P. 29451; <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07069>
17. Sullivan K., Zachariah M.R. // J. Propul. Power. 2010. V. 26. № 3. P. 467; <https://doi.org/10.2514/1.45834>
18. Ген М.Я., Петров Ю.И. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 12. С. 2249.
19. Kuskov M.L., Zhigach A.N., Leipunskii I.O. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. № 1. Article 012022; <https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012022>
20. Streletskii A.N., Kolbanov I.V., Vorobieva G.A. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13550; <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2412-3>
21. Стрелецкий А.Н., Колбанов И.В., Трошин К.Я. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 79; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16070116>
22. Кириленко В.Г., Гришин Л.И., Долгобородов А.Ю., Бражников М.А. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 1. С. 145.
23. Kaviany M. Principles of Heat Transfer in Porous Media. New York: Second Edition. Springer-Verlag, 1995; <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4254-3>
24. Um K., Zhang X., Katsoulakis M., Plechas P., Tartakovsky D.M. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. № 7. Article 075103; <https://doi.org/10.1063/1.5009691>
25. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1991.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001.
27. Fischer S.H., Grubelich M.C. // Proc. 24th Intern. Pyrotechnics Seminar: Sandia National Laboratories (SNL), Monterey, USA. 1998. V. 1176. P. 56.
28. Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092>
29. Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 73. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030086>

УДК 662.63

## ВОЗДУШНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

© 2023 г. В. М. Кислов<sup>1\*</sup>, М. В. Цветков<sup>1</sup>, А. Ю. Зайченко<sup>1</sup>, Д. Н. Подлесный<sup>1</sup>,  
М. В. Салганская<sup>1</sup>, Ю. Ю. Цветкова<sup>1</sup>, Е. А. Салганский<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 02.03.2023;  
после доработки 16.03.2023;  
принята в печать 20.03.2023

Экспериментально исследована воздушная газификация древесины при повышенном давлении в режиме фильтрационного горения. Показано, что повышение давления в реакторе (до 3 атм) при газификации древесины приводит к увеличению производительности экспериментальной установки в 1.6 раза, снижению количества образующих смол в 1.5 раза и изменению концентраций выходящих газов. Проведены термодинамические расчеты влияния давления на стадию пиролиза древесины. С повышением давления от 1 до 9 атм происходит снижение объемных концентраций водорода и монооксида углерода, а объемные концентрации водяного пара и диоксида углерода повышаются. Однако уже при температуре пиролиза 1300 К повышение давления практически не оказывает влияния на состав газообразных продуктов.

*Ключевые слова:* газификация, пиролиз, фильтрационное горение, древесина, повышенное давление, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X2308006X, EDN: IGDKWL

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Глобальная зависимость от запасов ископаемых топлив, а также связанные с ними экологические аспекты активизируют исследования в области альтернативных и возобновляемых источников энергии. Многообещающим способом получения энергии из альтернативных источников сырья является газификация в режиме фильтрационного горения [1, 2]. К существенным преимуществам таких технологий относится возможность использования некондиционных топлив и некоторых технологических отходов с целью получения энергии или горючего газа, богатого СО и Н<sub>2</sub> — компонентами синтез-газа [3, 4]. Хотя эта технология и является весьма перспективной с точки зрения производства энергии, существует ряд недостатков, когда речь идет о ее промышленном применении. Во-первых, это относительно низкая удельная производительность газификатора. В то время как газификаторы фильтрационного горения имеют удельную производительность, не превышающую 1.5 т/ч · м<sup>2</sup>, у газификаторов Лурги [5] это значение составляет до 4.5 т/ч · м<sup>2</sup> [6], а у газификаторов, работающих по технологии кипящего

слоя, характерная производительность находится в диапазоне 6–10 т/ч · м<sup>2</sup> [7]. Другой недостаток газификации в фильтрационном режиме — достаточно высокое содержание пиролизных смол в продуктах, которое может достигать 500 г · м<sup>-3</sup> [8], что в значительной мере ограничивает применимость такого газа в энергетических установках для выработки электроэнергии [9]. Решением этих проблем может быть реализация газификации в фильтрационном режиме при повышенном давлении, которая может заменить или удешевить дорогостоящие системы газоочистки от пиролизных смол.

Согласно литературным данным разных групп исследователей повышение давления влияет на выход смол [10] разнонаправлено. Майерхофер с соавт. [11] наблюдали, что при повышении давления в реакторе кипящего слоя увеличивается общее количество смол, в основном за счет нафталина, особенно при низких значениях соотношения пар/биомасса. В работе Вольфесбергера с коллегами [12] по газификации биомассы в кипящем слое показано, что количество смол уменьшается более чем в 2.5 раза при повышении дав-



ления с 1 до 5 атм. В работе Найта [13] при газификации древесины в кипящем слое наблюдали 20%-ное снижение количества смол при повышении давления с 0.8 до 2.14 МПа при температуре 824 °С, что связывали с уменьшением водорастворимых соединений смолы и фенолов, а также с увеличением полиароматических соединений. Валин с соавт. [14] сообщили об отсутствии влияния давления на содержание конденсирующихся смол при паровой газификации древесных опилок, хотя состав газа изменялся в соответствии с принципом Ле Шателье.

Таким образом, повышение давления в реакторе обычно снижает содержание пиролизных смол в продукт-газе и приводит к значительному увеличению производительности главным образом за счет интенсификации и полноты химических превращений [15–17]. Также в ряде работ было показано [18, 19], что газификация твердых топлив при повышенном давлении приводит к снижению концентрации водорода и монооксида углерода, в то же время происходит рост концентрации метана в газообразных продуктах.

Газификация твердых топлив в режиме фильтрационного горения характеризуется интенсивными процессами внутреннего теплообмена, которые приводят к образованию зональной структуры [20, 21], в результате чего происходит пространственное разделение стадий пиролиза и окисления топлива по длине реактора [22]. В работе [23] представлены результаты расчетов по влиянию давления на температуру и равновесный состав газообразных продуктов при газификации углеродных топлив в режиме фильтрационного горения. Было показано, что повышение давления приводит к росту температуры горения и снижению содержания водорода и монооксида углерода в продуктах газификации, при этом происходит увеличение содержания метана. Однако в работе [23] не рассматривается отдельно стадия пиролиза, которая может значительно влиять на состав и выход газообразных продуктов.

Таким образом, настоящая работа направлена на теоретическое и экспериментальное изучение влияния повышенного давления на параметры газификации древесины в фильтрационном режиме.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводили на лабораторной установке шахтного типа периодического действия, схема которой представлена на рис. 1, а на рис. 2 – фотография этой установки. Основной частью установки является цилиндрический реактор с внутренним диаметром 100 мм и длиной 1000 мм, выполненный из карбида кремния, в котором происходила газификация сосновой древесины. Реактор помещен в металлический корпус 1, внутреннее пространство которого между наружным корпусом и реактором заполнено теплоизоляцией из пористого бетона 2 для снижения теплопотерь и предотвращения перегрева корпуса установки. Установка снабжена иницилирующим устройством, представляющей собой камеру, обогреваемую электронагревателем 3, объем которой заполнен керамическими кольцами Рашига 4 характерного размера: 10 × 10 мм. Подача воздуха из компрессора 5 для газификации осуществлялась через иницилирующее устройство и контролировалась с помощью расходомера 6. Вывод продуктов газификации осуществляется через газовый коллектор, расположенный в верхней части установки, где установлен манометр 7 для измерения и контроля давления в реакторе.

Перед началом эксперимента в газификатор загружали древесину, характерный размер частиц которой для одной серии экспериментов составлял 5–7 мм, а для другой – 20–27 мм. Влажность древесины составляла 7%. Масса загруженной в газификатор древесины – 1.5–2 кг. После загрузки реактора исследуемой древесиной осуществлялся монтаж газового коллектора и системы сбора пиролизных смол. Затем включали нагрев иницилирующего устройства, и после того как температура колец Рашига в нем достигала 800 °С, подавали воздух для газификации. После подачи воздуха происходили воспламенение топлива и последующее распространение фронта горения внутри реактора; при этом электронагреватель иницилирующего устройства отключали. Продукты газификации, выходящие из газового коллектора, содержащие пиролизные смолы (в виде аэрозоля) и газообразные продукты, направлялись в систему сбора пиролизных смол. Последняя включает в себя механический сепаратор смол 8 (рис. 1), принцип работы которого основан на дросселировании аэрозоля через узкую щель, в результате чего происходит конденсация жидких продуктов из аэрозоля в колбе 9. Далее газообразные продукты поступали в водяной холодильник 10, где происходила конденсация остаточных пиролизных смол в колбе 11. Пиролизные смолы в основном конденсировались в колбе 9 после сепаратора смолы. Такая схема позволяла улавливать практически полностью жидкие продукты пиролиза. Газообразные продукты, прошедшие через систему сбора пиролизных смол, направлялись в горелочное

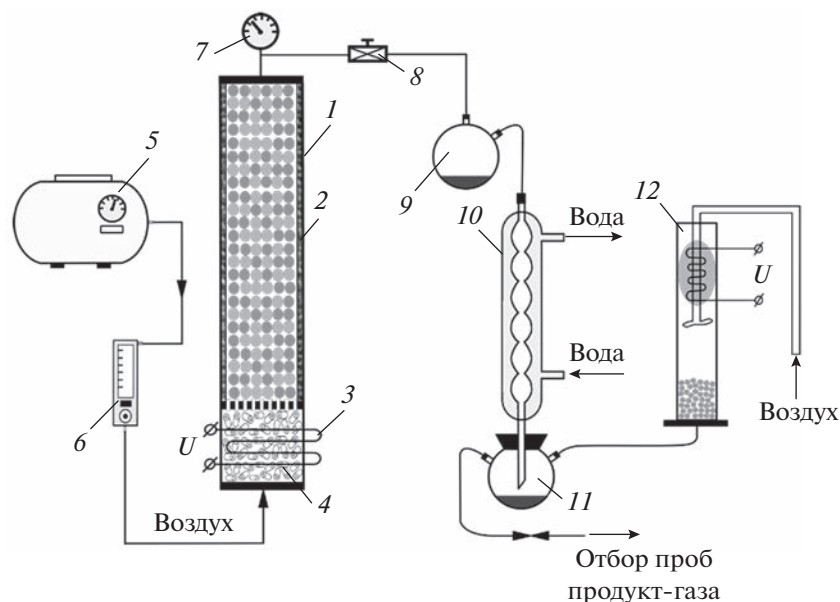


Рис. 1. Схема лабораторной установки (описание см. в тексте).

устройство 12, в котором происходило сжигание газообразных горючих компонентов.

### 3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Термодинамические расчеты равновесного состава продуктов для исследования многокомпонентных химических систем проводят с помощью поиска минимальной свободной энергии Гиббса или же состояния системы, характеризующейся максимальной энтропией [24, 25]. Для оценки влияния стадии пиролиза древесины на состав продуктов газификации при повышенном давлении проводился термодинамический расчет. Расчет пиролиза древесной смолы проведен с помощью программного пакета TERRA [26] при различных температурах и давлениях. В расчетах использовали брутто-формулу древесной смолы  $C_1H_{1.48}O_{0.58}$  [27], значения давления задавали равными 1, 3, 5, 7, 9 атм, характерные для пиролиза температуры составляли 900, 1100 и 1300 К. Для заданного состава смеси в результате расчетов получали равновесный состав продуктов при определенной температуре и давлении.

### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены результаты термодинамических расчетов влияния давления на состав газообразных продуктов пиролиза древесной смолы с помощью программного пакета TERRA. С ростом температуры от 900 до 1300 К повышаются объемные концентрации водорода и моно-

оксида углерода (рис. 3а), а объемные концентрации водяного пара и диоксида углерода (рис. 3б) снижаются при постоянном давлении. Следует отметить, что при пиролизе древесины образуется значительное количество коксового остатка. На рис. 3а, б не показано содержание кокса, так как он занимает объем на несколько порядков ниже, чем газообразные продукты, хотя кокс и присутствует в конечных продуктах.

При температуре 900 К влияние давления более выражено, чем при 1100 К. Повышение давления смещает равновесие в сторону окисления водорода и монооксида углерода, а также в сторону образования метана. Однако уже при температуре 1300 К повышение давления практически не оказывает влияния на состав газообразных продуктов, так как такой температуры уже достаточно для быстрого протекания реакций.

Ранее было показано, что для получения более высоких содержаний  $H_2$  и  $CO$  рекомендуется не превышать рабочее давление, равное 4 атм [28], поэтому в нашей экспериментальной части исследования не изучена область с давлением выше 4 атм. Результаты экспериментов показали, что повышение давления в реакторе фильтрационного горения при газификации древесины приводит к увеличению производительности экспериментальной установки, снижению количества образующих смол в продукт-газе и, соответственно, увеличению объема газообразных продуктов, а также к снижению концентраций монооксида углерода и водорода (см. табл. 1).



Рис. 2. Фотография экспериментальной установки.

Для частиц древесины размером 5–7 мм увеличение давления приводит к резкому снижению концентраций  $H_2$  и  $CO$ , в то время как концен-

трация  $CO_2$  значительно возрастает. Это согласуется с данными, представленными в литературе [29, 30]. Однако ожидаемого повышения концентрации метана в продукт-газе не происходит. Это может быть связано с колебаниями состава продуктов при проведении процесса. Калорийность газообразных продуктов уменьшается примерно с 5 до 2 МДж/м<sup>3</sup>, а выход смолы снижается примерно с 50 до 30 мас. % (от массы древесины) с ростом давления от атмосферного до 2.8 атм. За счет снижения смолы повышается объем газообразных продуктов. Производительность реактора увеличивается примерно в 1.5 раза при увеличении давления до 2.8 атм. Аналогичные тенденции сохраняются и для более крупных частиц древесины.

При увеличении размера исследуемых частиц древесины в 4 раза при близких значениях давлений в реакторе улучшается качество газообразных продуктов (увеличиваются концентрации монооксида углерода и водорода), что связано с увеличением времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне реактора. Прогрев более мелких частиц происходит быстрее, а выделение продуктов пиролиза у них – более интенсивное, чем у крупных, поэтому при газификации мелких частиц повышение давления оказывает более заметное влияние на состав образующихся (в первую очередь газообразных) продуктов. Выход смолы также снижается с увеличением размера частиц при близких значениях давлений. Таким образом, небольшое повышение давления (до 3 атм) при газификации древесины в фильтрационном режиме приводит к значительному уменьшению количества смол (примерно в 1.5 раз).

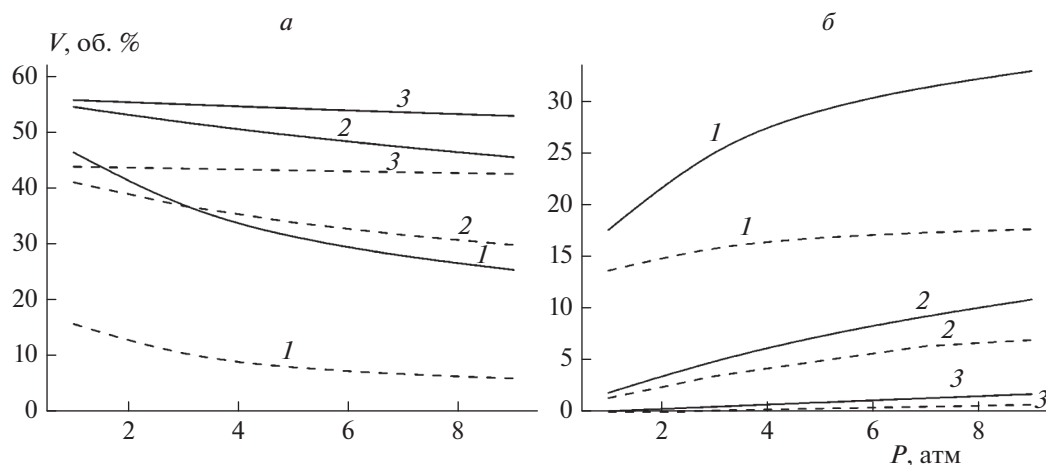


Рис. 3. Зависимости объемных концентраций продуктов конверсии ( $V$ ) от давления ( $P$ ) для древесной смолы с брутто-формулой  $C_1H_{1.48}O_{0.58}$  при различной температуре: 1 – 900 К, 2 – 1100 К, 3 – 1300 К: сплошные линии – концентрации водорода (а) и водяного пара (б), штриховые – концентрации монооксида углерода (а) и диоксида углерода (б).

Таблица 1. Характеристики воздушной газификации древесины при различном давлении

Характеристика	Значение			
	5–7		20–27	
Размер частиц, мм				
Давление, атм	1	2.8	1	2.5
Средний состав газа, об. %				
CO <sub>2</sub>	7.16	18.53	5.66	13.42
Ar	0.66	0.87	0.67	0.79
N <sub>2</sub>	55.24	68.70	56.23	62.8
CO	28.18	8.13	30.08	16.24
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.22	0.07	0.18	0.09
CH <sub>4</sub>	2.08	1.70	1.72	2.25
H <sub>2</sub>	6.46	2.00	5.46	4.41
Q, МДж/м <sup>3</sup>	5.1	1.9	5.1	3.4
Выход смолы, мас. %	48.9	31.4	34.5	25.4
Производительность, г/с	0.53	0.79	0.42	0.71

Рассчитанные закономерности изменения концентраций газообразных продуктов качественно согласуются с экспериментальными результатами, в которых происходят значительные изменения концентраций газов при изменении давления от 1 до 2.8 атм.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение влияния повышенного давления на параметры газификации древесины в фильтрационном режиме. Результаты экспериментов показали, что повышение давления в реакторе фильтрационного горения при газификации древесины приводит к увеличению производительности экспериментальной установки, снижению количества образующих смол и, соответственно, увеличению объема газообразных продуктов, а также к снижению концентраций монооксида углерода и водорода.

Проведены термодинамические расчеты влияния давления на стадию пиролиза древесины. Повышение давления смещает равновесие в сторону окисления водорода и монооксида углерода, а также в сторону образования метана. При температуре 900 К влияние давления более выражено по сравнению с температурой 1100 К. Однако уже при температуре 1300 К повышение давления практически не оказывает влияния на состав газообразных продуктов.

Рассчитанные закономерности изменения концентраций газообразных продуктов качественно согласуются с экспериментальными результатами, которые показывают значительные измене-

ния концентраций газов при изменении давления.

Исследование выполнено в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119022690098-3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arena U.* // Waste Manag. 2012. V. 32. № 4. P. 625; <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>
2. *Toledo M., Arriagada A., Ripoll N., Salgansky E.A., Mujeeb M.A.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2023. V. 177. ID 113213; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113213>
3. *Герасимов Г.Я., Хасхачих В.В., Сычев Г.А. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110048>
4. *Смирнов В.Н., Шубин Г.А., Арутюнов А.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110115>
5. *Van Dyk J.C., Keyser M.J., Coertzen M.* // Intern. J. Coal Geol. 2006. V. 65. № 3–4. P. 243; <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.007>
6. *Seed M.A., Williams A.R., Brown D.J., Hirschfelder H.* // Proc. Third Intern. Conf. on Clean Coal Technologies for our Future. Cagliari, Italy, 2007.
7. *Motta I.L., Miranda N.T., Filho R.M., Maciel M.R.W.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 94. P. 998; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.042>
8. *Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Салганский Е.А.* // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 1. С. 61; <https://doi.org/10.1134/S0044461819010080>
9. *Asadullah M.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2014. V. 40. P. 118; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>
10. *Cortazar M., Santamaria L., Lopez G. et al.* // Energy Convers. Manag. 2023. V. 276. ID 116496; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116496>

11. Mayerhofer M., Mitsakis P., Meng X. et al. // Fuel. 2012. V. 99. P. 204; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.022>
12. Wolfesberger U., Aigner I., Hofbauer H. // Environ. Prog. Sustain. Energy 2009. V. 28. № 3. P. 372; <https://doi.org/10.1002/ep.10387>
13. Knight R.A. // Biomass Bioenerg. 2000. V. 18. № 1. P. 67; [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00070-7)
14. Valin S., Ravel S., Guillaudeau J., Thiery S. // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. № 10. P. 1222; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.001>
15. Медведев С.П., Иванцов А.Н., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 56; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2212007X>
16. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2021. V. 181. P. 612; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.09.048>
17. Медведев С.П., Максимова О.Г., Черепанова Т.Т. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110085>
18. Situmorang Y.A., Zhao Z., Yoshida A., Abudula A., Guan G. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2020. V. 117. ID 109486; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109486>
19. Janajreh I., Adeyemi I., Raza S.S., Ghenai C. // Ibid. 2021. V. 138. ID 110505; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110505>
20. Ruiz G., Ripoll N., Fedorova N. et al. // Intern. J. Heat Mass. Transf. 2019. V. 136. P. 383; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.009>
21. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В., Салганская М.В., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.
22. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1278.
23. Глазов С.В., Полианчик Е.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 2. С. 152; <https://doi.org/10.1134/S0040357119020040>
24. Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H. // Energy Convers. Manag. 2015. V. 103. P. 1065; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
25. Цветков М.В., Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 93; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22080143>
26. Трусов Б.Г. // Матер. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. Спб: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
27. Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V. // J. Combustion. 2016. ID 9637082; <https://doi.org/10.1155/2016/9637082>
28. Kitzler H., Pfeifer C., Hofbauer H. // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. № 5. P. 908; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.009>
29. Hoang A.T., Huang Z., Nižetić S. et al. // Intern. J. Hydrog. Energy. 2022. V. 47. № 7. P. 4394; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.091>
30. Habibollahzade A., Ahmadi P., Rosen M.A. // J. Clean. Prod. 2021. V. 284. ID 124718; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124718>

УДК 533.1

**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ОБТЕКАНИЯ ЗОНЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ  
НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ СВЕТОВОГО ГОРЕНИЯ**© 2023 г. М. А. Котов<sup>1\*</sup>, С. Ю. Лаврентьев<sup>1</sup>, Н. Г. Соловьев<sup>1</sup>, А. Н. Шемякин<sup>1</sup>, М. Ю. Якимов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: kotov@ipmnet.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022;  
после доработки 09.02.2023;  
принята в печать 20.02.2023

Рассмотрены причины превышения наблюдаемых скоростей распространения волн светового горения в лазерном плазмотроне в аргоне и воздухе над расчетными в предположении теплопроводного механизма распространения плазменного фронта. Для интерпретации экспериментальных результатов используется ранее полученное аналитическое решение гидродинамической задачи обтекания объема нагретого газа, моделируемого однородной областью низкой плотности со сферической границей. Установлено, что при мощности лазера в 2–3 раза выше пороговой мощности поддержания волн светового горения теплопроводный механизм с поправочным коэффициентом, предсказанным моделью, дает удовлетворительное описание наблюдаемых скоростей распространения этих волн. При более высокой мощности лазера соответствие расчетных и наблюдаемых скоростей распространения требует учета фактора радиационной теплопроводности. Показано, что аналитическая модель обтекания сферической области горячего газа может быть также применена для описания на порядок более медленного течения газа вокруг непрерывного оптического разряда при термогравитационной конвекции. На основе рассматриваемой модели получена оценка зависимости частоты пульсаций конвективного факела вокруг непрерывного оптического разряда от его радиуса, представляющая собой соотношение подобия, характерное как для оптических разрядов, так и для мерцающих пламен.

*Ключевые слова:* непрерывный оптический разряд, волны светового горения, лазерная плазма, вынужденная конвекция, термогравитационная конвекция, конвективная неустойчивость.

DOI: 10.31857/S0207401X23080071, EDN: IGRDDN

**ВВЕДЕНИЕ**

Процессы поддержания плазмы лазерным излучением, такие как волны светового горения (ВСГ) и непрерывный или квазинепрерывный (импульсно-периодический) оптический разряд (НОР/ИПОР), в отличие от лазерного пробоя, требуют импульсно-периодического или непрерывного лазерного излучения высокой средней мощности. Поэтому исследования в этих областях начались только в 1969 г., намного позже исследований лазерного пробоя. Исторически первыми были открыты ВСГ в воздухе, поддерживаемые излучением миллисекундного импульса неодимового лазера с энергией в несколько кДж [1]. Затем был теоретически предсказан и экспериментально получен НОР, поддерживаемый излучением непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера с выходной мощностью в 150 Вт в ксоне высокого давления [2, 3].

Фактически оба рассмотренных газоразрядных процесса являются сторонами одного и того же явления. Непрерывный оптический разряд можно представить как ВСГ, стабилизированную в сфокусированном лазерном луче. С другой стороны, ВСГ может рассматриваться как процесс распространения НОР, например, в набегающем потоке газа в лазерном плазмотроне. Когда вокруг НОР создается принудительный поток газа, возникает ситуация распространения плазмы навстречу набегающему потоку газа со скоростью потока. При этом плазма сохраняет неподвижное положение в сфокусированном лазерном луче, т.е. стационарная ВСГ представляет собой простейший лазерный плазмотрон [4]. Аналогично, когда НОР поддерживается в гравитационном поле, даже в неподвижном окружающем газе, вокруг зоны энерговыделения возникает естественный поток за счет тепловой гравитационной конвекции [5–7]. То есть, НОР и ВСГ представляют собой родственные явления [8].

Распространение плазмы в лазерном луче до пробойной интенсивности происходит, в первую очередь, за счет теплопроводности аналогично распространению ламинарного пламени. Поэтому движение фронта поддерживаемой лазером плазмы связывают с распространением пламени и называют лазерным горением. Однако, в отличие от химического горения [9–11], процесс распространения оптического разряда имеет важные особенности, которые не были сразу осознаны и, следовательно, некоторое время не имели должного объяснения [12]. Требование высокой интенсивности лазерного излучения для поддержания плазмы естественным образом ограничивает диаметр канала, по которому может распространяться разряд. Таким образом, в отличие от пламени, поток газа в области фронта оптического разряда нельзя рассматривать как одномерный. По этой причине, а также из-за более высоких температур газа, наблюдаемые скорости распространения ВСГ оказываются на порядок выше тех, которые предсказываются теплопроводностной теорией, построенной аналогично теории распространения пламени [12, 13]. Более высокая температура плазмы по сравнению с температурой обычного пламени предполагает, что радиационная теплопередача также может вносить вклад в ускорение распространения при определенных условиях [14–16]. На практике полезно представлять реальный вклад всех упомянутых механизмов в результирующую скорость ВСГ. Пульсация конвективного факела НОР, похожая на явление мерцания ламинарного пламени, может рассматриваться как еще один пункт, продолжающий аналогию процессов поддержания плазмы лазерным излучением с пламенем [5–7].

Во всех указанных случаях физика явлений может быть понята на основе решения гидродинамической задачи о течении газа вокруг области горячего газа, поддерживаемой за счет выделения энергии компактной плазмой НОР или ВСГ. Результаты аналитического решения гидродинамической задачи течения газа вокруг и внутри сферической области горячего газа [12] применяются в данной работе как для случая распространения плазмы с относительно большой скоростью (до 15 м/с) при высокой интенсивности в перетяжке сфокусированного лазерного луча большой мощности, так и для случая термогравитационной конвекции, когда скорость потока не превышает 1 м/с. Если в первом случае применимость такого подхода правомерна (аналитическое решение [12] получено как раз для описания предельных скоростей распространения ВСГ в режиме лазерного плазмотрона), применимость теории для случая малых

скоростей требует дополнительного обоснования. Основным допущением теории является наличие резкой, почти сферической границы между набегающим потоком холодного газа и областью горячего газа вокруг зоны энерговыделения. В нвстоящей работе наличие такой границы показано на примере прямотеневых изображений фронта ВСГ при малых скоростях набегающего потока. Определяющим является также выбор температуры и плотности горячего газа за фронтом ВСГ. При численных оценках предельных скоростей распространения плазмы в лазерном плазмотроне авторы работы [12] под температурой ВСГ понимали температуру плазмы, при которой происходит поглощение лазерного излучения,  $T_k = 10\text{--}20$  кК. При меньших скоростях набегающего потока резкая граница между холодным и горячим газом также имеет квазисферическую форму, но в этом случае  $T_k$  следует выбирать на порядок меньше, принимая за  $T_k$  среднюю температуру, до которой разогревается проникающий через температурный фронт газ. Вопросы выбора  $T_k$  при малых скоростях распространения ВСГ подробно обсуждаются также в работе [7]. В данной работе анализируются примеры применения аналитической гидродинамической теории [12] для понимания как новых оригинальных, так и ранее опубликованных экспериментальных результатов.

#### **НАБЛЮДАЕМАЯ СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВСГ В ВОЗДУХЕ И АРГОНЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕЧЕНИЯ ВОКРУГ СФЕРИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ**

Волны светового горения были обнаружены в экспериментах Ф.В. Бункина, В.И. Конова, А.М. Прохорова, В.Б. Федорова [1], а теория явления была дана в работах Ю.П. Райзера и С.Т. Суржикова с сотрудниками. Основные положения в обобщенном виде и необходимые ссылки можно найти в книгах, обзорах и оригинальных работах [12, 14–17]. Предложенные механизмы распространения оптических разрядов ответственны, в частности, за нагрев газа в лазерном плазмотроне [4, 18], а также за формирование и динамику конвективного факела при термогравитационной конвекции [5–7].

В случае теплопроводностного механизма распространения скорость волны светового горения,  $u_s$ , в зависимости от радиуса луча  $R$  и мощности лазерного излучения  $P$  может быть получена в рамках модельного аналитического рассмотре-

ния, представленного в обзорах [5–7], приводящего к соотношению

$$u_t = \sqrt{2A} \frac{\lambda}{\rho_0 C_p R} \frac{1 - P_t/P}{\sqrt{1 - P_t/2P}} \sqrt{\frac{P}{P_t}}, \quad (1)$$

где  $P$  – мощность лазерного излучения,  $P_t$  – минимальная (пороговая) мощность для распространения ВСГ,  $R$  – радиус луча,  $\rho_0$  – плотность холодного газа,  $C_p/\lambda$  – отношение теплопроводности к теплоемкости газа, не зависящее от температуры, величина  $A$  – модельный коэффициент, описывающий радиальный отвод тепла из канала в зависимости от радиального профиля температуры. Для ВСГ в фокальной перетяжке луча мощного непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера (параметр фокусировки от  $f/5$  до  $f/10$ ,  $R = 0.2$ – $0.4$  мм [19]) коэффициент  $A = 1.5$ , при  $R \geq 1$  мм  $A = 2$ .

Движение газа в районе фронта волны при выводе формулы (1) считается строго одномерным. Коэффициент поглощения лазерного излучения моделируется ступенчатой зависимостью от температуры (ноль при температуре меньше некоторой критической и постоянное значение – при высоких температурах). Из-за небольшой толщины фронта ВСГ не учитывается снижение мощности лазерного излучения в плазме за счет поглощения. В общем случае формула (1) представляет собой аналог формулы для скорости распространения ламинарного пламени с учетом специфики нагрева плазмы лазерным излучением.

Как показано в работах [4, 16, 18], учет влияния поглощения лазерного излучения приводит к тому, что значение минимальной скорости волны ВСГ  $u_t(P_t)$  становится не равным нулю, в отличие от полученного в расчете по формуле (1). Анализ распространения ВСГ в этом случае проведен в работе [16]. Показано, что в реальном случае величина  $u_t(P_t)$  мала, а при  $u_t > u_t(P_t)$  зависимость  $u_t = u_t(P)$  совпадает с расчетной по формуле (1). Несмотря на простоту, формула (1), как показано в экспериментах [8, 13], численных расчетах [12, 17, 20–22] и данной работе, позволяет получить верную оценку для теплопроводностной скорости распространения ВСГ в одномерном случае.

Для сопоставления с данными эксперимента на рис. 1 приведены результаты расчета предельных скоростей распространения ВСГ в воздухе и аргоне в сфокусированном луче непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера в режиме лазерного плазмотрона в зависимости от мощности лазерного излучения. На рис. 1а в координатах  $(v, P)$  точками нанесены данные эксперимента из работы [8] по определению пороговых скоростей  $v$  погасания непрерывного оптического разряда при данной мощности

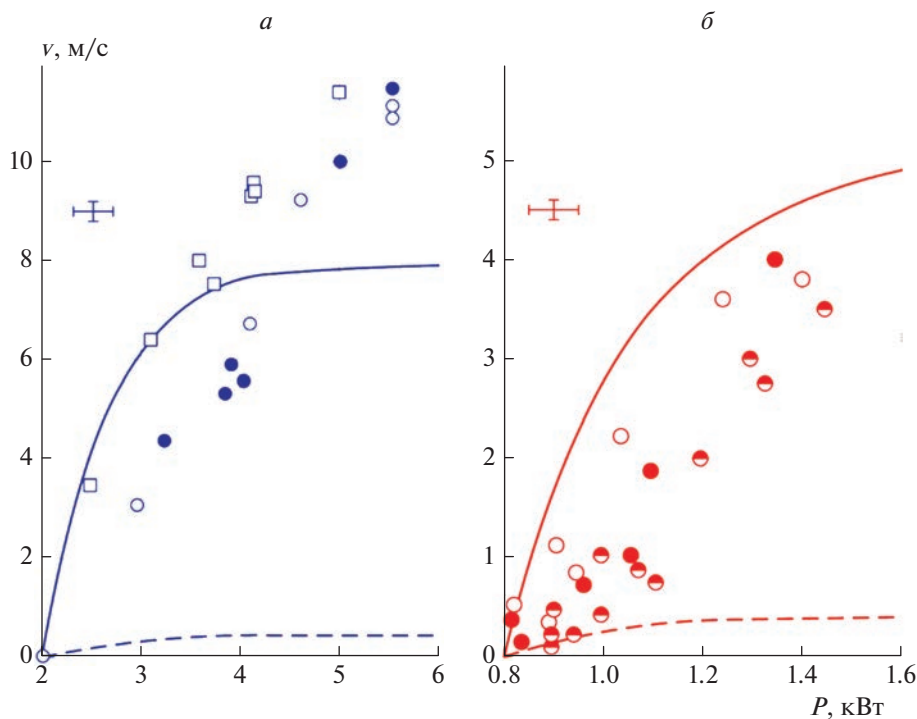
лазерного излучения  $P$  в потоке воздуха атмосферного давления, направленного по оси лазерного луча. Результаты расчета  $u_t(P)$  по формуле (1) показаны штриховой линией. Для расчета были выбраны следующие параметры, отвечавшие условиям эксперимента в работе [8]:  $C_p/\lambda = 500$  см · с/г;  $\rho_0 = 1.2 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>;  $R = 0.2$  мм;  $P_t = 1.9$  кВт;  $A = 1.5$ . График показывает, что экспериментальные и расчетные значения  $u_t(P)$  различаются более чем на порядок.

В случае аргона (рис. 1б) наблюдается аналогичное расхождение результатов расчета и данных эксперимента. Расчет по формуле (1) для условий, типичных для экспериментов в работе [18] ( $R = 0.2$  мм,  $P/P_t \leq 2$ , газ – аргон при  $p = 1$  атм), дает величину  $u \sim 40$  см/с, что на порядок меньше скоростей, наблюдавшихся в экспериментах [18]. Для сравнения на рис. 1б приведены экспериментальные данные из работы [18] (точки) и результаты расчета по формуле (1) (штриховая линия). В расчете были приняты следующие значения параметров:  $C_p/\lambda = 410$  см · с/г,  $\rho_0 = 1.6 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>;  $A = 1.5$ ;  $P_t = 0.8$  кВт.

В экспериментах с ВСГ в режиме лазерного плазмотрона набегающий холодный газ обтекает горячие области ВСГ, и до конечной температуры разогревается не весь набегающий газ, как считается для модели, приводящей к формуле (1), а только небольшая его доля, проникающая в горячие области ВСГ. Учет фактора обтекания также приводит к ускорению распространения ВСГ по сравнению с расчетом по формуле (1). Гидродинамическая задача обтекания плазмы набегающим газом при распространении ВСГ в условиях, близких к реальной схеме лазерного плазмотрона, решена численно в работе [17] и приближенно аналитически в работе [12]. Было показано, что расширение набегающего потока газа в стороны при его частичном протекании в нагретые области вокруг плазмы увеличивает скорость распространения фронта плазмы относительно набегающего холодного газа приблизительно в  $(\rho_0/\rho_k)^{1/2}$  раз, где  $\rho_k$  – характерная плотность горячего газа в зоне разряда. Следовательно, наблюдаемая скорость распространения фронта ВСГ превышает теплопроводностную скорость, вычисленную по формуле (1), в  $(\rho_0/\rho_k)^{1/2}$  раз. Соотношение плотностей холодного и горячего газов было оценено как  $\approx 100$  для аргона и  $\approx 140$  для воздуха с учетом диссоциации и ионизации при температурах до 15 кК, характерных для плазмы НОР.

Действительный характер течения газа в области фронта ВСГ может быть найден путем чис-





**Рис. 1.** Сравнение экспериментально наблюдаемых предельных скоростей распространения волн светового горения,  $v$ , при заданной мощности лазерного излучения  $P$  с рассчитанными,  $u_l(P)$ , (штриховая линия) в модели теплопроводностного распространения и с учетом поправочного множителя  $u_l(P)(\rho_0/\rho_k)^{1/2}$  (сплошная линия) в случаях: *a* – воздух, 1 бар [8] и *б* – Ar, 1 бар [18]. Различная форма точек соответствует разным условиям фокусировки, не оказывающим существенного влияния на скорость распространения ВСГ.

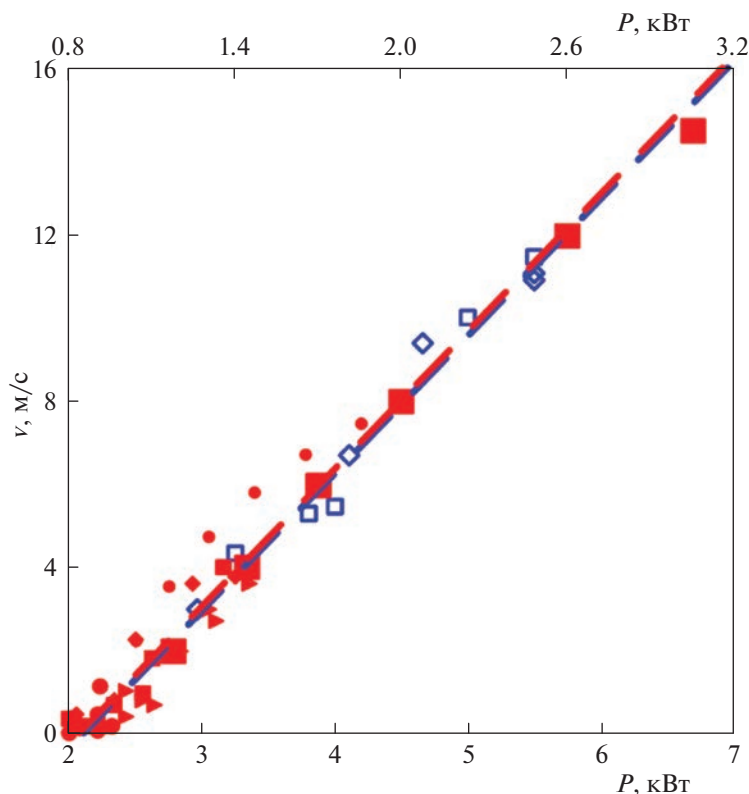
ленных расчетов в полной двумерной постановке. Такие расчеты в работах [12, 17, 20] показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Картина течения газа, полученная в таких расчетах, также свидетельствует в пользу представлений об обтекании набегающим газом горячих областей ВСГ. В работе [12] аналитически решена задача ламинарного обтекания набегающим потоком холодного газа сферической области горячего газа пониженной плотности. Показано, что доля набегающего потока газа, проникающая в “горячую” сферическую область и нагревающаяся до температуры  $T_k$ , составляет величину  $\delta \approx 0.6(\rho_k/\rho_0)^{1/2}$ . Остальной газ обтекает горячую область почти как твердую сферу, не нагреваясь, что позволяет плазменному фронту распространяться с большей скоростью, не нарушая при этом законов сохранения энергии. В модели предполагается, что энергия, необходимая для нагрева газа, выделяется непосредственно на сферической поверхности.

Следует отдельно обсудить наблюдаемое в экспериментах с воздухом расхождение теоретической и экспериментальной зависимостей при  $P/P_t > 2$ ,  $v > 8$  м/с (рис. 1*a*). Аналогичное расхож-

дение для аргона также имеет место при  $P/P_t > 2$  и скорости потока  $v > 5$  м/с.

Авторы данной работы провели эксперимент по определению предельных скоростей распространения ВСГ в потоке аргона в режиме лазерного плазмотрона при атмосферном давлении в широком диапазоне отношений  $P/P_t = 1-4$  на установке, рассмотренной в следующем разделе. Описание  $\text{CO}_2$ -лазера, используемого для поддержания ВСГ, приведено в работе [19].

Результаты этих экспериментов представлены на рис. 2 вместе с данными по предельным скоростям распространения ВСГ в воздухе при атмосферном давлении (см. также рис. 1*a*) и аналогичными данными для аргона при атмосферном давлении (частично представленными на рис. 1*б*), полученными в экспериментах авторов других работ [18, 23]. Результаты настоящей работы получены для аргона в более широких диапазонах мощности лазерного излучения и скорости потока газа. В пределах точности измерений результаты данной работы по предельным скоростям распространения ВСГ в аргоне согласуются с данными других авторов. В исследованном диапазоне



**Рис. 2.** Предельные значения скоростей распространения ВСГ,  $v$ , в потоке воздуха и аргона при атмосферном давлении и в зависимости от мощности лазерного излучения  $P$ . На нижней оси абсцисс отложены данные для воздуха из работы [8] – голубые незакрашенные квадраты и ромбы. На верхней оси абсцисс отложены данные для аргона: крупные красные квадраты – результаты данной работы, красные точки разной формы – данные из работ [18, 23]. Усредненные зависимости показаны штриховыми линиями соответствующих цветов.

мощности излучения зависимость предельной скорости от мощности имеет линейный характер и может быть представлена в виде

$$v_{\text{Ar}}(P) = (5.3 \pm 0.5)(P - P_{t\text{Ar}})/P_{t\text{Ar}}, \quad (2)$$

где  $v_{\text{Ar}}$  – предельная скорость распространения ВСГ в аргоне, м/с;  $P$  – мощность лазерного излучения, кВт;  $P_{t\text{Ar}} = 0.8$  кВт – пороговая мощность излучения для поддержания ВСГ в аргоне.

Аналогичное соотношение для распространения ВСГ в воздухе имеет вид

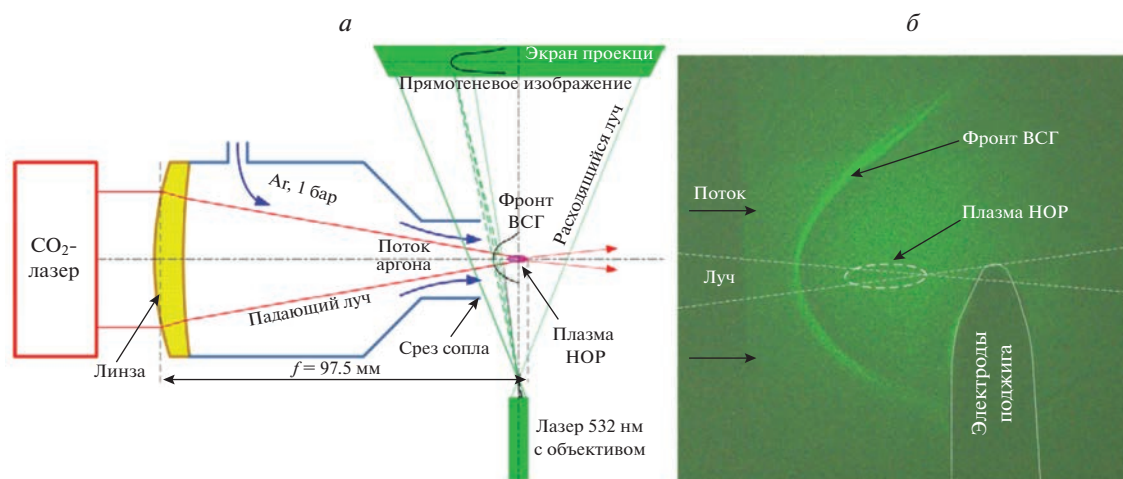
$$v_{\text{air}}(P) = (6.4 \pm 0.5)(P - P_{t\text{air}})/P_{t\text{air}}, \quad (3)$$

где  $v_{\text{air}}$  – предельная скорость распространения ВСГ в воздухе, м/с;  $P$  – мощность лазерного излучения, кВт;  $P_{t\text{air}} = 1.9$  кВт – пороговая мощность поддержания ВСГ в воздухе.

Соотношение численных коэффициентов в формулах (2) и (3) примерно соответствует соотношению коэффициентов, вычисленных для аргона и воздуха в формуле (1), что указывает на соответствие между результатами расчетов по фор-

муле (1) (с учетом множителя  $(\rho_0/\rho_k)^{1/2}$ ) и расчетом по эмпирическим формулам (2), (3) при  $(P - P_t)/P_t < 1$ . Соотношение (3) в пределах точности соответствует аналогичному, также эмпирическому соотношению, найденному в работе [24].

На основании имеющихся в литературе данных [8, 18–20, 23–25] можно заключить, что размер сильно излучающей плазменной области ВСГ при атмосферном давлении в диапазоне мощности лазерного излучения  $(P - P_t)/P_t < 1$  мал, т.е. мал и вклад собственного излучения в баланс энергии на фронте ВСГ. При  $(P - P_t)/P_t > 1$  поперечный размер плазмы при атмосферном давлении приближается к нескольким миллиметрам. В этом случае вклад поглощения собственного коротковолнового излучения плазмы в нагрев газа перед фронтом ВСГ (лучистой теплопроводности) становится существенным, а при дальнейшем росте мощности лазерного излучения – определяющим [12, 21–23]. Таким образом, наблюдаемое превышение скорости распространения ВСГ в режиме лазерного плазмотрона при  $(P - P_t)/P_t > 2$  над зна-



**Рис. 3.** Схема образования теневой картины при прямотеневом методе съемки ВСГ, стабилизированной в режиме лазерного плазмотрона (а) и теневое изображение фронта ВСГ в потоке аргона атмосферного давления (б). Яркая линия – скачок плотности газа вокруг фронта ВСГ. Темный силуэт справа – тень от графитовых электродов, используемых для инициирования оптического разряда. Плазма, поглощающая лазерное излучение, находится на центральной оси немного левее электродов, как показано на рис. 3а. Размер кадра –  $6 \times 6 \text{ см}^2$ .

чением, вычисленным по теплопроводностной модели с учетом множителя  $(\rho_0/\rho_k)^{1/2}$ , обусловленного эффектом обтекания, можно объяснить вкладом лучистой теплопроводности.

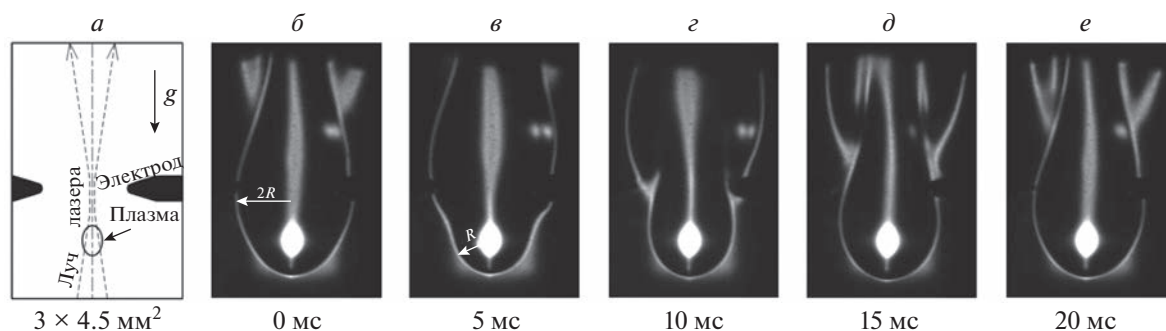
### НАБЛЮДЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ПОТОКОМ КВАЗИСФЕРИЧЕСКОЙ ГРАНИЦЫ ВСГ ПРЯМОТЕНЕВЫМ МЕТОДОМ

При максимальных скоростях распространения фронта ВСГ в фокальной перетяжке лазерного пучка скачок температуры и плотности между набегающим потоком холодного газа и плазмой, ответственной за выделение лазерной энергии, становится максимально резким. В этих условиях модель холодного газа, текущего вокруг области сферического горячего газа со ступенчатой границей, выглядит корректной. Тем не менее эта модель, дающая содержательное физическое объяснение эффекта превышения наблюдаемых скоростей ВСГ по сравнению с теплопроводностными – не только удобный метод нахождения аналитического решения гидродинамической задачи. Границы области горячего газа на фронте ВСГ действительно имеют форму, близкую к полусферической, и при гораздо меньших скоростях распространения. При этом сохраняется достаточно резкое уменьшение плотности газа, чтобы квазисферический фронт волны можно было наблюдать прямотеневым методом. В этом разделе приводится пример наблюдения волнового фронта ВСГ с характеристиками, которые предполагают возможность

корректного использования аналитической модели обтекания горячей сферы [12] также в случае малых скоростей обтекания, далеких от пороговых, при данной мощности лазерного излучения.

Шлирен-метод, как и прямотеневым метод [26], успешно применялись для изучения фазовых неоднородностей в условиях, близких к условиям распространения ВСГ, как в специально созданном потоке газа, так и в потоке, вызванном естественной конвекцией [4, 7, 13, 23]. Опыты по теневым исследованиям ВСГ были проведены с использованием однододового лазера небольшой мощности с диодной накачкой, работающего на длине волны 0.532 мкм. Использовалась простейшая схема прямого теневого метода [26], дающая картину распределения второй производной коэффициента преломления среды, в которой градиенты показателя преломления наблюдались в расходящемся лазерном пучке, созданном с помощью короткофокусного линзового микрообъектива.

Схема наблюдения прямотеневым методом и общий вид установки приведены на рис. 3а. Область вокруг фронта ВСГ (НОР в принудительном потоке аргона) освещалась видимым лазерным излучением в направлении, перпендикулярном направлению потока. Аргон подавался через цилиндрическое сопло со скоростью до 15 м/с соосно сфокусированному лучу мощного непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера, используемого для поддержания оптического разряда [19]. Мощность излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в экспериментах достигала 3 кВт.



**Рис. 4.** Прямотеневые изображения, показывающие последовательные стадии ВСГ в конвективном факеле во время трансформации волны в течение одного периода пульсации нагретого газа воздуха НОР – (0–22.5 мс): *a* – размеры кадра, положение плазмы, ход лазерного луча и положение иницирующих электродов; *б* – 0/22.5 мс, диаметр конвективного факела увеличился до 2.4 мм перед началом движения вверх (всплывания); *в* – 5 мс, диаметр головки факела уменьшился до 1.2 мм в потоке газа за всплывающей широкой частью факела; *г* – 10 мс, тороидальный вихрь формируется в расширенной части факела; *д*, *е* – 15–20 мс, движение вихря вверх и отделение его от факела.

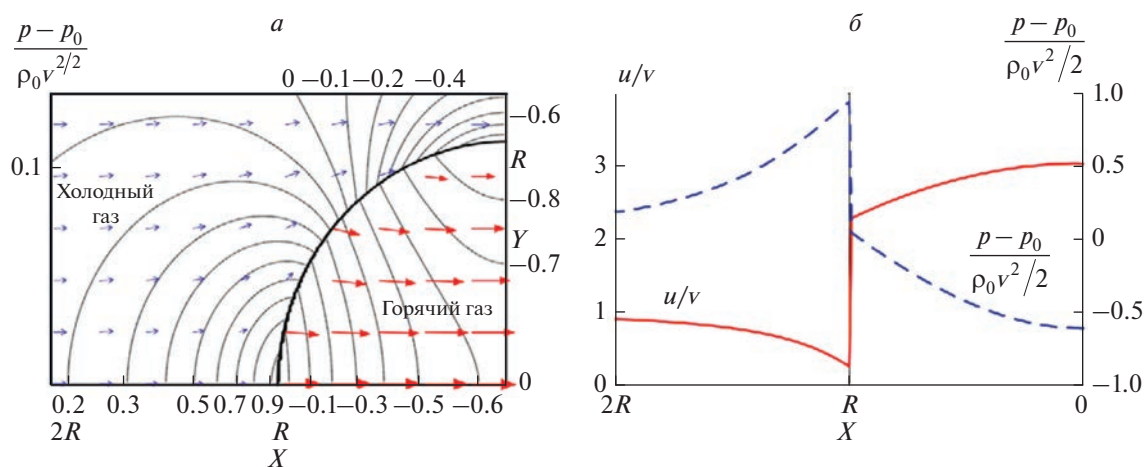
Плазма инициировалась в области фокуса от дугового разряда между угольными электродами, которые после зажигания НОР отодвигались от точки инициирования вниз по потоку на 10 мм вдоль оптической оси. Тени от электродов видны на теневой картине справа от центра (рис. 3б). Теневая картина получена при мощности лазерного излучения  $P = 1.4$  кВт и скорости газового потока  $v = 1$  м/с, размер кадра –  $6 \times 6$  см<sup>2</sup>.

На прямотеневом изображении, создаваемом непрерывным оптическим разрядом в потоке аргона при атмосферном давлении, в виде яркой линии наблюдается граница резкого изменения показателя преломления, а значит, температуры и плотности газа, представляющая собой границу высокотемпературной области вокруг НОР (рис. 3б). Наблюдаемая светлая линия создается лучами, сконцентрированными в результате преломления в области отрицательных значений второй производной коэффициента преломления по радиусу. Внутри менее плотной области горячего газа, ограниченной яркой полосой, чуть хуже видно темную полосу, прилегающую к светлой, из которой излучение “перешло” на светлую полосу в результате преломления. В области наиболее горячей плазмы, схематически показанной на рис. 3а сиреневым контуром (Плазма НОР), отсутствуют какие-либо особенности на теневой картине, что говорит о малости градиентов коэффициента преломления в горячей области для сколько-нибудь заметного отклонения лучей на длине волны лазера, равной 532 нм.

Условия для образования достаточно контрастной теневой картины реализуются только на границе области нагретого газа вокруг плазмы,

где происходит заметное снижение плотности и коэффициента преломления, а также расположена область отрицательных значений второй производной коэффициента преломления. Форма поверхности определяется условиями взаимодействия теплового потока от плазмы НОР и набегающего потока газа, т.е. на теневой картине мы видим визуализированную форму тепловой волны, стабилизированную в набегающем потоке газа. Наиболее горячие (ярко светящиеся) области НОР на теневой картине не видны из-за малой плотности горячего газа и малой оптической толщины.

Таким образом, прямой теневой метод визуализирует границу скачка плотности, которую, с учетом особенностей преломления зондирующего луча, можно использовать как границу горячего и холодного газа при приближенном расчете поля течения вокруг оптического разряда в стационарной ВСГ по аналитическому методу, подробно описанному в работе [12]. Следовательно, описанная в работе [12] методика расчета, как и представленная в этом разделе методика наблюдения ВСГ, актуальны не только для описания критических параметров течения газа в лазерном плазмотроне, но и для представления и анализа динамики более медленного потока при естественной конвекции вокруг НОР. В следующем разделе показано, как расчет по методике, аналогичной разработанной в [12], может быть использован для оценки характерной частоты колебаний, возникающих в результате неустойчивости конвективного потока вокруг НОР.



**Рис. 5.** Картина ламинарного обтекания сферической области горячего газа набегающим потоком холодного газа: *a* – жирная линия показывает четвертую часть сферической границы области горячего газа со средней температурой 3 кК; сплошные тонкие линии – изобары давления  $p$  в результате торможения встречного потока на сферической границе горячей области, значения давления приведены в безразмерных единицах  $2(p - p_0)/\rho_0 v^2$ ; стрелками показано векторизованное поле скоростей потока – голубые (слева от жирной линии) для холодного набегающего потока и красные (справа) для области горячего газа; *б* – профили скорости (сплошная красная линия – в единицах  $u/v$ ) и давления (синяя штриховая линия) вдоль оси симметрии  $Y = 0$ .

### СООТНОШЕНИЕ ПОДОБИЯ ДЛЯ ЧАСТОТЫ ПУЛЬСАЦИЙ НОР В УСЛОВИЯХ СВОБОДНОЙ ГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ

Примером нестационарного потока, который можно рассматривать по аналогии с задачей обтекания фронта ВСГ, служит эффект пульсаций естественного конвективного факела от непрерывного оптического разряда. В этом случае граница между набегающим потоком холодного газа и горячим газом, окружающим зону энерговыделения неподвижной плазмы НОР, также имеет сферическую форму, которую можно наблюдать теневыми методами. Фронт ВСГ в этом случае распространяется в создаваемом ею конвективном потоке.

В работах [6, 7] плазму НОР поддерживали в ксеноне высокого давления двумя диодными лазерами с длиной волны  $\lambda = 0.97$  мкм и выходной мощностью  $P = 2 \cdot 26$  Вт. Сфокусированные лазерные лучи пересекались под углом  $60^\circ$  вблизи фокальных перетяжек внутри кварцевой колбы с ксеноном под рабочим давлением около 30 бар при температуре колбы более 500 К. Было обнаружено, что зона нагретого газа вокруг НОР осциллирует с определенной частотой. Частота колебаний увеличивалась с ростом давления одновременно с уменьшением радиуса конвективного факела. Основным результатом исследования стало соотношение подобия, связывающее частоту

плазменных колебаний с радиусом конвективного факела.

В экспериментах [6, 7] радиус конвективного факела определяли по положению ярких линий на прямых теневых изображениях, как показано на рис. 3б. Яркие линии – результат проекции виртуальных источников, образующихся рядом с плоскостью изображения вследствие преломления зондирующего луча, проходящего через область градиентов коэффициента преломления конвективного факела. На теневых изображениях конвективного факела, как, например, на рис. 4, яркие линии отмечают границы градиента коэффициента преломления. Можно установить соответствие между положением этих линий и изолиниями показателя преломления, или изотермами. Положение виртуальной линии, образованной преломлением, почти точно соответствует радиусу  $R$  градиентной среды, который, в свою очередь, соответствует изотерме, начиная с которой температура растет, а показатель преломления снижается, достигая минимума в центре. Поскольку, при распространении светового потока через слой  $(n(r) < 0)$  толщиной около 0.1 мм, излучение лазера подвергается значительному преломлению, радиус  $R$  градиентной среды будет отображаться также и на шпирен-изображениях в виде границы темной области.

Для теоретической оценки частоты пульсаций по кадрам, представленным на рис. 4, полезно

рассчитать гидродинамику потока вокруг конвективной головки факела на основе аналитической теории, описанной в работе [12]. На рис. 5 приведены результаты расчетов полей давления и скорости вокруг сферической области горячего газа (ксенона). Расчеты выполнены по аналитическим формулам и параметрам, взятым из работы [12]: скорость набегающего потока холодного газа  $v = 0.3$  м/с, температура холодного газа – 0.5 кК, температура горячего газа – 3 кК, сферический радиус области горячего газа  $R = 1$  мм, давление Хе – 30 бар. Условия близки к условиям эксперимента, описанного в работах [6, 7], а полученные в этих работах теневые картины представлены на рис. 4.

Результаты расчета, приведенные на рис. 5, показывают, как трансформируются поля давления и скорости встречного потока при взаимодействии со сферической областью горячего газа. В верхней части сферической границы радиуса  $R$ , обращенной к потоку, имеется точка торможения, от которой поток в основном растекается в стороны под действием динамического напора. Несмотря на то, что большая часть газа растекается в стороны от точки торможения, относительно небольшая часть потока проникает в горячую область и ускоряется. Это приводит к значительной разнице давлений между точкой торможения во внешней области и центром горячей области внутри сферической границы.

Рассмотрим обратную задачу, когда движение газа со скоростью  $v$  происходит под действием выталкивающей силы, создаваемой гидростатическим давлением холодного газа, окружающего горячую сферу. Для того чтобы газ вокруг горячей сферы двигался со скоростью  $v$ , необходимо компенсировать потерю давления, возникающую при обтекании сферы и ускорении газа внутри нее, за счет выталкивающей силы, что приводит к уравнению

$$p_1 - p_c = (\rho_0 - \rho_k)gR, \quad (4)$$

где  $p_1$  – давление в точке торможения прямо перед границей горячего газа,  $p_c$  – давление в центре сферической области горячего газа,  $\rho_0$  и  $\rho_k$  – соответственно плотности холодного и горячего газа,  $g$  – гравитационное ускорение,  $R$  – радиус сферической области горячего газа. Согласно данным работы [12], если  $\rho_0 \gg \rho_k$ , то  $(p_1 - p_c) = \rho_0 v^2$ . В случае относительно небольшой разницы  $\rho_0$  и  $\rho_k$  (как видно из рис. 5, где  $\rho_k > 0.1\rho_0$ ) разность  $(p_1 - p_c)$  становится меньше, но и множитель  $(\rho_0 - \rho_k)$  в правой части уравнения (4) также уменьшается. Сле-

довательно, можно считать  $\rho_0 v^2 \approx \rho_0 g R$ , и для скорости конвекции получаем

$$v(R) \approx (gR)^{1/2}. \quad (5)$$

Теперь характерный период пульсации можно оценить как  $\tau(R) \approx R/v$ , приняв во внимание (см. рис. 4), что радиус головки факела за период пульсации увеличивается примерно в два раза, возвращаясь к исходному значению к концу периода:  $R \rightarrow 2R \rightarrow R$ . Из этого следует, что горячая область радиуса  $2R$  за один период пульсаций перемещается со скоростью конвекции на высоту своего диаметра, равного  $4R$ . Таким образом, получаем выражение для характерного периода пульсаций в виде  $\tau(2R) \approx 2(2R/g)^{1/2}$ , а для частоты

$$f \approx \frac{1}{2} \left( \frac{g}{2R} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Последняя формула совпадает с аналогичным законом подобия для мерцающего пламени, а также с законом подобия для пульсации конвективного факела оптического разряда, который, как было экспериментально доказано в работе [7], выполняется в широком диапазоне давлений плазмообразующего газа. Из полученного соотношения следует, что под  $R$  следует понимать не средний или максимальный радиус головки конвективного факела, а минимальный радиус. Этот факт (не вполне очевидный) вытекает, как показано выше, из простого применения аналитической теории течения газа вокруг сферы горячего газа, разработанной в работе [12], к задаче конвективного течения вокруг НОР. Разумеется, для определения закона подобия для частоты пульсаций можно было бы взять и максимальный радиус. Но в этом случае формула выглядела бы иначе, и аналогия с мерцающим пламенем не была бы столь очевидной. Стоит отметить, что в случае пламени радиус горелки, используемый в соотношении подобия, естественно играет роль минимального радиуса пламени и физически ему соответствует.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в случае стационарной волны светового горения, стабилизированной в схеме лазерного плазмотрона, три фактора вносят вклад в результирующую скорость распространения ВСГ в практически важных случаях НОР, поддерживаемого в сфокусированном пучке мощного  $\text{CO}_2$ -лазера, в потоке аргона и воздуха при атмосферном давлении. Первый из них связан с теплопроводност-

ным механизмом распространения и представляет собой прямой аналог механизма распространения ламинарного пламени. Второй обусловлен одинаковым масштабом диаметра поперечного сечения лазерного луча и толщины температурного фронта ВСГ. В этом случае набегающий газ в основном обтекает центральные высокотемпературные области плазмы, нагреваясь в среднем до температуры в несколько раз ниже максимальной. Действие этого механизма приводит к значительному увеличению наблюдаемой скорости распространения ВСГ по сравнению со скоростью распространения одномерной ВСГ, обусловленной теплопроводностным механизмом. Роль механизма обтекания наглядно показана в теоретической работе [12] на примере простой модели обтекания набегающим потоком холодного газа высокотемпературного газового объема с резкой границей сферической формы. Эта модель достаточно полно отвечает реальной физической картине и позволяет получить аналитическое решение гидродинамических уравнений. Наконец, при высокой мощности лазерного излучения наблюдаемый характер зависимости скорости распространения ВСГ от мощности лазерного излучения позволяет сделать предположение о том, что двух указанных выше механизмов недостаточно и необходимо учитывать также вклад механизма радиационного теплопереноса.

Модель течения вокруг высокотемпературного сферического объема [12] была предложена непосредственно для объяснения движения газа в лазерном плазмотроне при критических скоростях распространения фронта ВСГ на пределе погасания при высокой интенсивности лазерного излучения. Тем не менее физически при значительно меньших скоростях распространения ВСГ также имеет место картина обтекания набегающим потоком холодного газа достаточно резкой квазисферической границы горячего газа, поддерживаемой потоком тепла и излучения от оптического разряда. Прямое экспериментальное наблюдение резкой квазисферической границы между набегающим потоком холодного газа и областью горячего газа вокруг НОР при скоростях до 1 м/с прямотеневым методом показывает, что модель, предложенная в работе [12] может служить хорошим приближением и для этого случая.

В частности, используя прямотеневую метод, можно наблюдать пульсации границы конвективного факела вокруг НОР. Головка конвективного факела в этом случае представляет собой границу почти сферической формы, радиус которой меняется приблизительно в два раза за период пульсаций. Если в качестве параметра взять

минимальный радиус головки факела  $R$ , то, используя решение задачи об обтекании сферы горячего газа потоком холодного газа, можно получить оценку для характерной частоты пульсаций как функции  $R$ .

Полученная формула совпадает с соотношением подобия для частоты конвективных пульсаций НОР, известным из предыдущих работ авторов данной статьи [6, 7], и которое имеет общий вид с аналогичным соотношением для мерцающего пламени. Здесь следует подчеркнуть, что полученное соотношение принимает такой вид благодаря тому, что в качестве параметра взят минимальный радиус головки конвективного факела  $R$ . В случае пламени радиус горелки или свободной поверхности жидкого топлива, над которыми находится пламя, также имеет физический смысл минимального радиуса пламени.

Авторы считают своим долгом выразить глубочайшее уважение памяти Юрия Петровича Райзера, внесшего неоценимый вклад в физику и механику экстремальных состояний вещества, в частности, в физику оптических разрядов и волн светового горения.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120011690135-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бункин Ф.В., Конов В.И., Прохоров А.М., Федоров В.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 9. С. 609.
2. Райзер Ю.П. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. С. 195.
3. Генералов Н.А., Зимаков В.П., Козлов Г.И., Масюков В.А., Райзер Ю.П. // Там же. С. 447.
4. Козлов Г.И. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 4. Выпуск 10. С. 586.
5. Baranowski A., Mucha Z., Peradzynski Z. // Bull. Acad. Pol. Sci., Sci. Tech. 1977. V. 25. № 4. P. 361.
6. Lavrentyev S.Yu., Solovyov N.G., Shemyakin A.N., Yakimov M.Yu. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1394. Article 012012.
7. Kotov M.A., Lavrentyev S.Yu., Solovyov N.G., Shemyakin A.N., Yakimov M.Yu. // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. V. 31. P. 124002; <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aca42f>
8. Генералов Н.А., Захаров А.М., Косынкин В.Д., Якимов М.Ю. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 2. С. 91.
9. Котов М.А., Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 31.
10. Герасимов Г.Я., Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 17.

11. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
12. Гуськов К.Г., Райзер Ю.П., Суржиков С.Т. // Квантовая электрон. 1990. Т. 17. № 7. С. 937.
13. Буфетов И.А., Прохоров А.М., Федоров В.Б., Фомин В.К. // Там же. 1983. Т. 10. № 9. С. 1817; <https://doi.org/10.1070/QE1983v013n09ABEH004612>
14. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
15. Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974.
16. Райзер Ю.П. // УФН. 1980. Т. 132. № 3. С. 549; <https://doi.org/10.1070/PU1980v023n11ABEH005064>
17. Райзер Ю.П., Силантьев А.Ю., Суржиков С.Т. // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 3. С. 454.
18. Герасименко М.В., Козлов Г.И., Кузнецов В.А. // Квантовая электрон. 1983. Т. 10. № 4. С. 709.
19. Зимаков В.П., Кузнецов В.А., Кедров А.Ю., Соловьев Н.Г., Шемякин А.Н., Якимов М.Ю. // Квантовая электрон. 2009. Т. 39. № 9. С. 797.
20. Jeng S.-M., Keefer D.R., Welle R., Peters C.E. // AIAA Journal. 1987. V. 25. № 9. P. 1224.
21. Суржиков С.Т. // Квантовая электрон. 2000. Т. 30. № 5. С. 416; <https://doi.org/10.1070/QE2000v030n05ABEH001720>
22. Raizer Yu. P., Surzhikov S.T. // AIAA-95-1999; <https://doi.org/10.2514/6.1995-1999>
23. Szymanski Z., Peradzynski Z., Kurzyna J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. V. 27. P. 2074.
24. Fowler M.C., Smith D.C. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 138.
25. Jackson J.P., Nielsen P.E. // AIAA J. 1974. V. 12. P. 1498.
26. Holder D.W., North R.J. Schlieren Methods. London: H.M. Stationery Off., 1963.



УДК 533.6.07

## ИМИТАЦИЯ ДЕЙСТВИЯ ВЗРЫВА В УДАРНОЙ ТРУБЕ С ФОКУСИРУЮЩИМ ЭЛЕМЕНТОМ

© 2023 г. С. П. Медведев<sup>1\*</sup>, С. В. Хомик<sup>1</sup>, О. Г. Максимова<sup>1</sup>, Э. К. Андержанов<sup>1</sup>, А. Н. Иванцов<sup>1</sup>,  
В. Н. Михалкин<sup>1,2</sup>, А. М. Тереза<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

\*E-mail: podwal\_ac@yahoo.com

Поступила в редакцию 23.03.2023;

после доработки 14.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Выполнен анализ результатов экспериментов, полученных в цилиндрической ударной трубе, оборудованной в торце фокусирующим элементом в виде усеченного конуса. Установлено, что в вершине конуса максимальное давление многократно превышает давление при отражении ударной волны от плоской стенки. Получено хорошее согласие между измеренными профилями давления и результатами численного моделирования фокусировки ударной волны, проведенного с помощью пакета GasDynamicsTool в трехмерной постановке. Показано, что зависимость давления от времени при фокусировке подобна наблюдаемой при нормальном отражении ударной волны, генерируемой взрывом заряда тринитротолуола. Полученные результаты и разработанная методика позволяют проводить имитацию фугасного действия взрыва без использования конденсированных взрывчатых веществ.

**Ключевые слова:** имитация, действие взрыва, ударная волна, ударная труба, фокусировка, численное моделирование.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23080083, **EDN:** IGUOVO

### ВВЕДЕНИЕ

Моделирование ситуаций, связанных с воздействием случайных или преднамеренных взрывов конденсированных взрывчатых веществ (КВВ), необходимо для разработки систем взрывозащиты различных объектов. В большинстве случаев взрывная нагрузка создается при отражении ударных волн. Наиболее реалистичные условия взрывного нагружения могут быть достигнуты путем проведения полномасштабных полевых испытаний. Однако такой способ имитации реального инцидента часто необоснован из-за регламентных ограничений на использование КВВ, трудоемких мероприятий по обеспечению безопасности, зависимости от погодных условий, высокой стоимости экспериментов, а также их плохой воспроизводимости. Широко распространенной альтернативой являются ударные трубы (УТ), в которых вместо КВВ применяются сжатые газы. Исследуемый объект, как правило, располагается вблизи открытого торца УТ. Треугольный профиль давления, подобный взрывной волне, формируется за счет расширения ударно-сжатого газа из трубы в открытое пространство, а также при использо-

вании укороченной камеры высокого давления [1]. Особую разновидность представляют конические ударные трубы (КУТ) [2–5], хорошо воспроизводящие сферические взрывные волны.

Ударные трубы различных типов приспособлены не только к моделированию взрывов зарядов КВВ, но и к практически важным случаям детонации или быстрого горения топливовоздушных облаков [6, 7]. Однако, несмотря на универсальность, УТ и КУТ имеют общий недостаток, связанный с определенными ограничениями по амплитуде генерируемых ударных волн. В случае, когда труба не сообщается с окружающим пространством, возможно варьирование числа Маха (интенсивности ударной волны) в широком диапазоне за счет снижения давления (откачки) камеры низкого давления [8]. Как правило, при имитировании реальных условий взрыва КВВ эксперименты должны проводиться при начальном давлении 0.1 МПа. Таким образом, повышение интенсивности ударной волны в УТ или КУТ может быть достигнуто только за счет увеличения давления и скорости звука в толкающем газе. Например, для достижения амплитуды отраженной

ударной волны в 10 МПа требуется заполнить камеру высокого давления УТ постоянного сечения гелием до 13.5 МПа или азотом до 81.7 МПа. В отдельных случаях вместо инертного толкающего газа используют высокотемпературные продукты детонации [9], однако это дает небольшой выигрыш в интенсивности ударной волны. Необходимость обеспечить высокое давление толкающего газа и его значительный объем увеличивают сложность и стоимость экспериментов.

При стандартном подходе взрывная нагрузка моделируется с помощью КВВ или УТ путем генерации падающей ударной волны достаточной интенсивности. В этом случае амплитуда отраженной ударной волны жестко связана с интенсивностью падающей волны известными соотношениями. Для преодоления этого ограничения полезно разработать альтернативный подход, при котором параметры отраженной волны могут варьироваться не только за счет интенсивности падающей волны. Такую возможность предоставляет использование явления фокусировки ударной волны [10–12]. Фокусирующий элемент (ФЭ), имеющий вогнутую поверхность (например, полусфера, парабола, конус), помещается в торце камеры низкого давления УТ. Падающая ударная волна испытывает многократные отражения в сходящемся течении внутри ФЭ. При этом пиковая амплитуда давления может значительно превышать величину давления нормального отражения. В работе проведен анализ результатов измерений и численных расчетов параметров волн давления в цилиндрической ударной трубе, оборудованной в торце фокусирующим элементом в виде усеченного конуса. Цель работы – выявление соответствия между взрывными нагрузками, создаваемыми при фокусировке ударной волны и при взрыве заряда КВВ.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования закономерностей фокусировки ударных волн использовалась ударная труба с укороченной камерой высокого давления. Эксперименты проведены в вертикально расположенной УТ диаметром 54 мм с камерой низкого давления длиной 1.05 м и камерой высокого давления длиной 0.07 м. Для разделения камер применялись мембраны из алюминиевой или медной фольги, рассчитанные на давление разрыва в диапазоне 0.3–2.5 МПа. В качестве толкающего газа использовался гелий. Камера низкого давления заполнена воздухом при нормальных условиях. После разрыва мембраны волна разрежения, отраженная от торца камеры высокого давления, догоняет фронт ударной волны до момента отражения от торца камеры низкого давления. Таким образом, выбранные параметры установки обеспечивали формирование ударных волн взрывного

профиля давления (с плавно уменьшающимся давлением за фронтом волны) с числом Маха в диапазоне  $M = 1.3–2$ .

Фокусирующий элемент, показанный в левой части рис. 1, представлял собой усеченный конус с углом в  $66^\circ$ , расположенный в торце камеры низкого давления ударной трубы. В малом основании конуса монтировался пьезоэлектрический датчик давления Kistler 603В. Рабочая поверхность датчика диаметром  $d = 5.6$  мм служила одновременно площадкой, подвергаемой взрывной нагрузке при фокусировке ударной волны. Максимальная величина и профиль давления зависят от интенсивности падающей ударной волны, скорость которой определяли с помощью трех датчиков, расположенных на боковой поверхности камеры низкого давления УТ.

Взаимодействие ударной волны с боковой стенкой сужающегося канала ФЭ приводит, в зависимости от угла наклона, к возникновению регулярного или маховского отражения. Столкновения ударных волн на оси полости отражателя (явление фокусировки) приводят к многократному росту локального давления по сравнению с процессом отражения на плоской поверхности. В цилиндрической трубе в отличие от экспериментов, проводимых в трубе прямоугольного сечения [11], визуализация ударно-волновых конфигураций внутри фокусирующего отражателя невозможна. Для полноценного анализа сложной картины возникающего течения выполнено численное газодинамическое моделирование с помощью пакета GasDynamicsTool (GDT) [13], который показал свою эффективность при расчетах сложных газодинамических течений [2, 3, 14]. Для исследования явления фокусировки ударной волны в трехмерной постановке в силу условий симметрии, как и в [2, 3], поперечное сечение расчетной области было ограничено сегментом, составляющим 1/4 сечения трубы. Размер расчетной ячейки составлял 0.2 мм.

Рассчитанное пространственное распределение газодинамических параметров на плоскости, проходящей вдоль оси симметрии, представлено в правой части рис. 1. Из расчетных кадров видно, что при  $M = 1.52$  на стенке конуса наблюдается маховское отражение. Пересечение и столкновение поперечных ударных волн приводит к резкому росту давления на донную часть ФЭ. При этом нагрузка оказывается неравномерно распределена по площадке основания, соответствующей чувствительной поверхности датчика давления. В этих условиях для правильной интерпретации экспериментальных записей давления необходимо учитывать, что отклик датчика давления представляет усредненный сигнал, который формируется в результате локальных воздействий. Установлено, что хорошее согласие с результатами

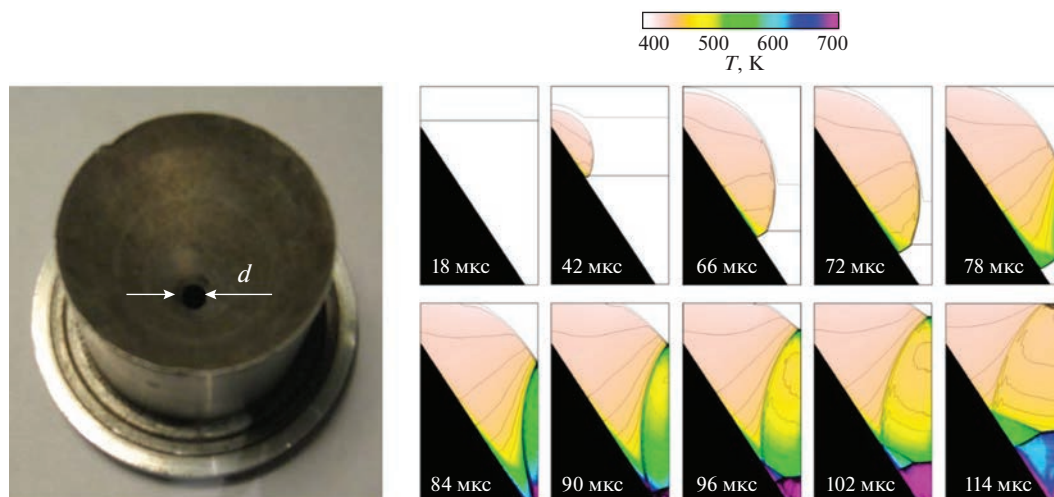


Рис. 1. Внешний вид фокусирующего элемента и картина течения. Изолинии давления – через 0.05 МПа.

экспериментов имеет место в случае, когда рассчитывается усредненное воздействие на “эквивалентную” площадку, моделирующую чувствительный элемент датчика давления. В расчетах это воздействие определялось путем помещения виртуального датчика силы на тело с поперечным размером  $d = 5.6$  мм. Отношение рассчитанного сигнала этого датчика к площади поверхности рабочей площадки дает зависимость усредненного профиля давления от времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена иллюстрация разработанного подхода для сравнения экспериментальных и рассчитанных записей профиля давления. Для рассматриваемого случая:  $M = 1.52$ , при фокусировке ударной волны экспериментально измеренное избыточное пиковое давление составило около  $P_f = 4.7$  МПа, что в 9 раз превышает величину нормального отражения. Как видно из рис. 2, измеренный профиль давления хорошо согласуется с усредненным, полученным в результате численного моделирования. Характерной особенностью является импульсный характер нагружения с относительно быстрым спадом давления. Подобное поведение нагрузки может наблюдаться при нормальном отражении ударной волны при взрыве заряда КВВ. Представляет интерес определить массу  $m_{eq}$  и расстояние  $R_{eq}$  до соответствующего “эквивалентного” заряда. Для общности будем рассматривать взрыв заряда тринитротолуола (ТНТ).

Подборка наиболее представительных и общепризнанных данных по параметрам взрыва ТНТ содержится в работе [15]. Для решения задачи подбора массы заряда и расстояния удобно воспользоваться расчетным комплексом

CONWEP [16], который представляет компиляцию данных [15]. На рис. 2 кружками представлен профиль давления отраженной ударной волны, рассчитанный по CONWEP при массе заряда  $m_{eq} = 8$  г на расстоянии  $R_{eq} = 0.2$  м от заряда. Как видно из рис. 2, расчет по CONWEP хорошо аппроксимирует экспериментальный профиль давления по крайней мере до момента снижения амплитуды волны в 8–10 раз по сравнению с пико-

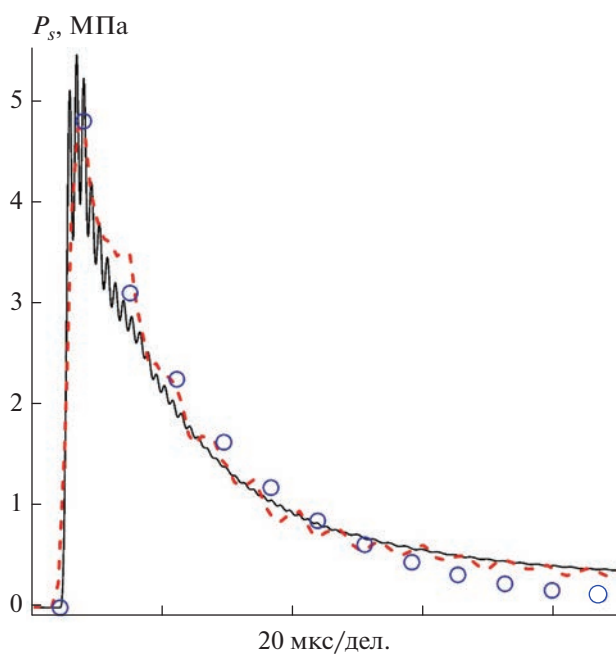


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные профили давления, действующего на дно усеченного конуса: штриховая кривая – эксперимент по фокусировке при  $M = 1.52$ , сплошная кривая – численное моделирование,  $\circ$  – расчет по CONWEP при  $m_{eq} = 8$  г и  $R_{eq} = 0.2$  м.

Таблица 1. Результаты экспериментов и расчетов

$M$	$P_s$ , МПа	$P_f$ , МПа	$m_{eq}$ , г	$R_{eq}$ , м	Примечание
1.16	0.04	0.94	1.47	0.2	расчет
1.4	0.112	3.2	5.2	0.2	эксперимент + расчет
1.52	0.153	4.7	8	0.2	эксперимент + расчет
1.77	0.249	10.3	17	0.2	эксперимент + расчет
3	0.933	51.2	130	0.2	расчет
5	2.8	162	140	0.1	расчет

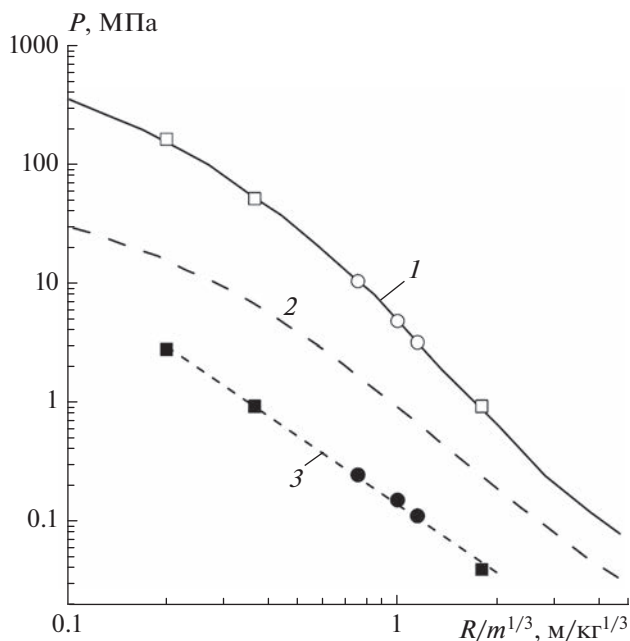
вым значением. Различия между фокусировкой ударной волны и взрывом заряда КВВ проявляются на более поздней стадии. Давление в сферической ударной волне при взрыве КВВ достигает начального, и в дальнейшем может сформироваться фаза разрежения. В ударной трубе после фокусировки амплитуда волны стремится к давлению при нормальном отражении, которое для случая, рассмотренного на рис. 2, составляет около 0.57 МПа. Этот факт следует учитывать при моделировании импульса фазы сжатия отраженной ударной волны, поскольку при фокусировке в УТ он оказывается выше, чем при взрыве заряда КВВ (тринитротуола).

Сравнение результатов численного моделирования с экспериментально измеренными профилями давления при  $M = 1.4$  и  $1.77$  также показало их хорошее совпадение. С учетом проведенной таким образом валидации пакет газодинамических расчетов GDT может рассматриваться как эффективный инструмент расчета процесса фокусировки в УТ. В табл. 1 представлены результаты экспериментов и численного моделирования в относительно широком диапазоне интенсивности падающей на ФЭ ударной волны. Пиковое давление при фокусировке  $P_f$  превышает величину избыточного давления  $P_s$  в падающей волне в 20–70 раз, причем разница увеличивается с ростом числа Маха последней.

При определении параметров “эквивалентных” зарядов выявлены важные особенности. Как видно из табл. 1, с ростом интенсивности ударной волны величина  $m_{eq}$  растет, в то время как расстояние до заряда остается практически постоянным:  $R_{eq} = 0.2$  м, за исключением ближней зоны взрыва. Это связано с тем, что длительность выброса давления слабо зависит от числа Маха падающей волны и определяется геометрическими характеристиками ФЭ, а именно его “глубиной”, которая, в свою очередь (при фиксированной форме рефлектора), связана с диаметром ударной трубы. Для проверки этого предположения был проведен расчет при  $M = 3$ , в котором масштаб ударной трубы, оборудованной ФЭ в виде усеченного конуса, был увеличен за счет задания в 5 раз большего размера расчетной ячей-

ки. В результате максимальное давление  $P_f$  оказалось идентичным рассчитанному в трубе меньшего масштаба, а длительность (характерное время спада давления) возросла приблизительно в 5 раз, т.е. пропорционально увеличению линейных размеров. Оба параметра “эквивалентного” заряда ТНТ увеличились и составили  $m_{eq} = 16$  кг и  $R_{eq} = 1$  м.

Выполненный анализ результатов экспериментов и численного моделирования демонстрирует возможность имитирования фугасной нагрузки при взрыве КВВ с помощью фокусировки ударной волны в ударной трубе. Для сравнения с параметрами взрыва зарядов ТНТ полученные результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости от приведенной координаты  $R/m^{1/3}$ . В соответствии с разработанной методикой экспериментальные и расчетные данные по максимальному давлению при фокусировке сопоставлены с зависимостью амплитуды отраженной взрывной волны от приведенного расстояния [15]. Из рис. 3 видно, что для создания одинаковой нагрузки амплитуда падающей ударной волны при взрыве заряда ТНТ должна в 6–7 раз превышать величину  $P_s$  в ударной трубе с фокусирующим элементом. Следует, однако, отметить, что такой существенный выигрыш достигается за счет значительного уменьшения по сравнению с диаметром УТ размера рабочей площадки, на которую воздействует нагрузка. Для приложений, требующих больших размеров этой площадки, необходимо увеличение размеров трубы и ФЭ. Кроме того, форма рефлектора играет важную роль в формировании нагрузки при фокусировке. В общем случае пиковое давление при фокусировке растет с увеличением отношения продольной длины (глубины) ФЭ к диаметру трубы. Таким образом, задача имитации взрывной нагрузки с помощью явления фокусировки ударной волны – многопараметрическая. На данном этапе исследований не ставится задача разработки универсальных соотношений для выбора той или иной конфигурации (масштаба) ударной трубы и ФЭ, отвечающей заранее поставленным условиям. Для исследованного диапазона интенсивности ударных волн в используемых конфигурациях ударной трубы и ФЭ удобно аппроксимировать зависимость пара-



**Рис. 3.** Зависимости избыточного давления в падающих и отраженных взрывных волнах от приведенного расстояния: 1 – отраженная взрывная волна [15], 2 – падающая взрывная волна [15],  $\circ$  и  $\bullet$  – экспериментальные величины  $P_f$  и  $P_s$ ,  $\square$  и  $\blacksquare$  – рассчитанные величины  $P_f$  и  $P_s$ , 3 – аппроксимационная степенная зависимость.

метра  $P_s$  от приведенного расстояния следующим аналитическим соотношением:

$$P_s = 0.14(R/m^{1/3})^{-1.9}.$$

Аппроксимационная зависимость представлена кривой 3 на рис. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное и численное моделирование течения, возникающего в ударной трубе, оборудованной в торце фокусирующим элементом в виде усеченного конуса, выявило особенности явления фокусировки ударной волны. Установлено, что на малое основание конуса воздействует кратковременный скачок давления с максимальной амплитудой, многократно превышающей давление при отражении ударной волны от плоской стенки. Показано, что хорошее согласие эксперимента с результатами трехмерного численного моделирования достигается с учетом усреднения взрывной нагрузки по поверхности чувствительного элемента датчика давления. Отмечено подобие зависимостей давления от времени при фокусировке и при нормальном отражении ударной волны, генерируемой взрывом “эквивалентного” заряда КВВ. Показано, что для создания одинаковой нагрузки амплитуда падающей

ударной волны при взрыве заряда ГНТ должна в 6–7 раз превышать соответствующую величину в ударной трубе с фокусирующим элементом. Полученные результаты и разработанная методика позволяют осуществить имитацию фугасного действия взрыва без использования конденсированных взрывчатых веществ.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Фролов С.М., Поленов А.Н., Цыганов С.А. // Физика горения и взрыва. 1986. № 4. С. 33.
2. Медведев С.П., Иванцов А.Н., Михайлин А.И., Сильников М.В., Тереза А.М., Хомик С.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 3.
3. Хомик С.В., Гук И.В., Иванцов А.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 63.
4. Хомик С.В., Иванцов А.Н., Медведев С.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 88.
5. Медведев С.П., Иванцов А.Н., Андержанов Э.К., Тереза А.М., Хомик С.В., Черепанова Т.Т. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 56.
6. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М., Трошин К.Я., Хасаинов Б.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3.
7. Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Лисанов М.В., Агапов А.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 63.
8. Герасимов Г.Я., Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Левашов В.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 17.
9. Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22.
10. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Заманский В.М. и др. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1387.
11. Gelfand V.E., Khotik S.V., Bartenev A.M. et al. // Shock Waves. 2000. V. 10. № 3. P. 197; <https://doi.org/10.1007/s001930050007>
12. Smirnov N.N., Penyazkov O.G., Sevrouk K.L. et al. // Acta Astronaut. 2017. V. 135. P. 114; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2016.09.014>
13. Zibarov A.V. // ASME PVP. 1999. V. 397. № 1. P. 117.
14. Медведев С.П., Максимова О.Г., Черепанова Т.Т., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Тереза А.М., Хомик С.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 73.
15. Kingery C.N., Bulmash G. Air blast parameters from TNT spherical air burst and hemispherical surface burst. U.S. Army Ballistic Research Laboratory: MD, Aberdeen Proving Ground. Tech. rep. ARBL-TR-02555, 1984.
16. Hyde D. Microcomputer Programs CONWEP and FUNPRO, Applications of TM 5-855-1, 'Fundamentals of Protective Design for Conventional Weapons'. Department of the Army, Waterways Experiment Station, Corps of Engineers: MS, Vicksburg. Report AD-A195 867, 1988.

## ПАРАМЕТРЫ ВОЛН ДАВЛЕНИЯ ПРИ РАЗРЫВЕ ПОДВОДНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

© 2023 г. С. И. Сумской<sup>1</sup>, А. С. Софьин<sup>2</sup>, С. Х. Зайнетдинов<sup>2</sup>, А. А. Агапов<sup>2</sup>, В. С. Сафонов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>2</sup>ЗАО “Научно-технический центр “Промышленная безопасность”, Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО “Газпром ВНИИГАЗ”, п. Развилка, Московская область, Россия

\*E-mail: sumskoi@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2023;

после доработки 15.03.2023;

принята в печать 20.03.2023

В работе численно исследованы параметры ударных волн, образующихся при расширении цилиндрических объемов сжатого метана в случае, когда сжатый газ находится в воде. Такая задача моделирует разрыв подводных газопроводов. Сжатый метан рассматривался при давлении 10.1 МПа, типичном для систем магистральных трубопроводов. Получены зависимости давления от расстояния от оси трубопровода в волнах в окружающей водной массе. При этом в волнах в воде наблюдается характерный для цилиндрической геометрии “горбовидный” профиль. Рассмотрено взаимодействие волн при выходе на свободную поверхность и при прохождении слоя стали.

*Ключевые слова:* ударные волны в воде, аварийные разрывы газопровода, численное моделирование, метан, выход волн на поверхность.

DOI: 10.31857/S0207401X23080101, EDN: IHFVJM

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Расчет параметров цилиндрических ударных волн (УВ) в водной среде представляет значительный интерес, в частности при оценке последствий аварий на морских газопроводах. Последствия таких аварий сопровождаются множеством опасных проявлений:

– выбросом горючего газа, который, попадая в атмосферу, способен образовывать топливно-воздушные смеси;

– образованием пузырьковых сред в водной толще при истечении газа из разрушенного трубопровода, что чревато снижением плавучести в такой водно-пузырьковой среде, а с другой стороны, при выходе на водную поверхность способствует формированию больших площадей, эмитирующих пожароопасный метан в атмосферу;

– распространением волн давления, включая их выход из воды в воздух, переход в твердые среды (в стальной корпус судна) и т.д.

События диверсионного характера на трубопроводах “Северный поток-1” и “Северный поток-2” в октябре 2022 года продемонстрировали масштаб последствий разрушения подводных газопроводов и лишней раз подтвердили, что необходимо уметь оценивать такие последствия, по-

нимать степень опасности подобных объектов и рисков угроз, создаваемых ими. При этом следует отметить, что разрыв подводных газопроводов и параметры волн давления, возникающих при этом, изучены явно недостаточно, в отличие от сухопутных участков, когда волна давления после разрыва трубопровода распространяется в воздухе [1–3].

Соответственно, на сегодня отсутствуют рекомендации и инженерные подходы для определения параметров волн давления в воде при разрыве газопроводов. Хотя для сферических зарядов подходы к расчету параметров волн давления при подводных взрывах разработаны довольно давно [4–6]. Существуют также работы, посвященные комплексному трехмерному численному моделированию разрыва подводных газопроводов [7, 8]. Однако, как показано в [9], такие расчеты не всегда позволяют достигнуть необходимой для практического применения точности. С учетом вышеизложенного в данной работе с помощью высокоточного численного метода моделируются волны давления в воде с целью оценки параметров их динамического воздействия в различных ситуациях.

Следует отметить, что ударные волны, формирующиеся при разрыве газопровода, имеют одну особенность. Разрушение газопровода обычно

имеет место в форме протяженной трещины. Труба рвется не поперек, а вдоль оси трубопровода: длина раскрытия трещины составляет до 20 диаметров трубопровода. Поэтому источником волны давления является расширяющийся объем газа, имеющий существенно различные продольный (длина разрыва) и поперечный (диаметр трубопровода) размеры. Соответственно, фронт УВ будет иметь сложную форму. И если на удалении такая волна асимптотически стремится к сферической, то вблизи места разрушения ее можно рассматривать скорее как цилиндрическую.

Именно параметры цилиндрической волны предпочтительнее использовать для оценки последствий разрыва подводных газопроводов. В данной работе для оценки параметров волн давления, образующихся при разрыве типичных газопроводов, предлагается рассматривать цилиндрическую волну. Поскольку основной целью является рассмотрение параметров сильных волн, которые реализуются вблизи места разрыва (на расстояниях порядка длины разрыва трубопровода), то рассмотрение будет проводиться в одномерной постановке. Одномерное рассмотрение упрощает картину течения, и результаты одномерных расчетов могут использоваться как консервативная (завышенная) оценка параметров волн: при многомерном течении существует разгрузка от распространения волн вдоль неразрушенных участков трубы. Также в многомерном течении реализуются постепенные рост и раскрытие трещины, что ведет к постепенной передаче энергии сжатого газа в УВ. Последнее обстоятельство не учитывается в одномерном расчете цилиндрического течения и также добавляет консерватизма в оценке параметров волн по упрощенной модели.

Несмотря на такое упрощение, одномерные расчеты полезны с точки зрения получения быстрых оценок и построения инженерных аппроксимационных зависимостей давления от расстояния. Такие зависимости, например, широко используются для воздушных ударных волн в сферической [10–19] и цилиндрической геометрии [1]. Для цилиндрической ударной волны в воде такие зависимости отсутствуют, хотя существует необходимость в таких соотношениях, например при проведении серийных расчетов при анализе риска, когда моделируется множество – до десятков и даже сотен тысяч различных ситуаций.

С другой стороны, как уже отмечалось выше, существует необходимость оценок не только параметров падающих волн в воде, но и параметров волн на выходе из нее при различных обстоятельствах. В работе также рассматривается и этот вопрос.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается ситуация расширения цилиндрического объема сжатого метана. Как уже отмечалось выше, задача решается в одномерной постановке. Для описания течения используется система уравнений газодинамики, выражающих законы сохранения массы, импульса и энергии в лагранжевых массовых координатах:

$$V = r \frac{\partial r}{\partial m}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -r \frac{\partial p}{\partial m}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial (i + u^2/2)}{\partial t} = -\frac{\partial (rup)}{\partial m}. \quad (3)$$

В качестве уравнения состояния для газовых сред (метан, воздух) использовалось уравнение состояния идеального газа:

$$p = \frac{i(\gamma - 1)}{V}. \quad (4)$$

Для конденсированных сред используется уравнение состояния в виде

$$p = p_0 + c^2(\rho - \rho_0). \quad (5)$$

В формулах (1)–(5)  $t$  – время;  $r$  – радиус;  $m$  – лагранжева массовая координата;  $V$  – удельный объем;  $\rho$  – плотность;  $p$  – давление;  $u$  – скорость;  $i$  – удельная внутренняя энергия;  $\gamma$  – показатель адиабаты, равный 1.4 для воздуха и 1.32 для метана;  $\rho_0$  – плотность конденсированных сред при давлении  $p_0 = 101\,325$  Па (для воды  $\rho_0 = 1000$  кг/м<sup>3</sup>, для стали  $\rho_0 = 7800$  кг/м<sup>3</sup>);  $c$  – скорость звука в конденсированной среде (для воды  $c = 1\,500$  м/с, для стали  $c = 5000$  м/с).

Начальное состояние для трубопровода задавалось бесконечным цилиндром с радиусом  $R_0 = 0.5$  м. Метан в этом объеме сжат до давления  $P_0 = 10.1$  МПа. Температура воды и метана полагалась равной  $T_0 = 273$  К, давление в воде  $P_{sur} = 101\,325$  Па (гидростатическое давление не учитывалось). На удалении от трубопровода задавалось граничное условие покоящейся среды с давлением в 1 атм.

Поскольку решение данной задачи можно рассматривать и с точки зрения ее приложения к оценке параметров ударных волн при аварийных разрывах газопроводов, проложенных по дну, то в этом случае следует учесть и тот факт, что волна распространяется в полупространстве. В связи с этим используемый в постановке задачи радиус  $R_0$  реального трубопровода должен увеличиваться в расчете в  $\sqrt{2}$  раз.

В расчетах не учитываются потери энергии на такие процессы, как разрушение стенок трубопровода, метание его фрагментов, поглощение энергии в подстилающем грунте. Неучет этих потерь энергии ведет к завышению рассчитываемых давлений на фронте УВ.

Описанная постановка задачи может с оговорками использоваться и для оценки параметров волн при выходе их из воды. Понятно, что в реальных ситуациях волна в водной среде в какой-то момент времени выходит на поверхность и переходит в воздух или находящуюся на поверхности другую среду. Обычно такая ситуация может возникать при нахождении плавсредства вблизи места разрыва подводного газопровода. В этом случае волна взаимодействует с дном судна, обычно стальным.

Для моделирования таких ситуаций в общем случае трехмерного течения можно использовать упрощенный подход, когда цилиндрическая волна выходит на соответствующие контактные поверхности. На больших радиусах кривизны таких поверхностей из одномерного моделирования взаимодействия с ними волны, приходящей из воды, можно получить представление о параметрах течения в окрестности контактных разделов на начальной стадии такого взаимодействия. Знание этих параметров позволяет оценить возникающие опасности при выходе УВ из воды.

В данной работе глубина подводного прохождения трубопровода была выбрана равной 20 м. Именно на таком расстоянии в соответствующих задачах задавалась контактная поверхность “вода–воздух” или “вода–сталь”. Слой стали толщиной 25 мм разделяет воду и воздух и имитирует дно судна. Система уравнений (1)–(5) с соответствующими начальными условиями решалась численно с использованием разностных методов [20–24].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ УВ В ВОДЕ ПРИ РАЗРЫВЕ ГАЗОПРОВОДА

Численные расчеты проводились на разностной сетке с шагом  $h = 7$  мм для области сжатого газа и  $h = 20$  мм для воды. Размер расчетной области составлял 100 м по радиусу. Этому расстоянию соответствовали избыточные давления на фронте УВ в несколько десятков кПа.

На рис. 1 показаны зависимости давления от расстояния в различные моменты времени. На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для волн в случае разрыва газопровода в воздухе. Очевидным фактом, отражаемым на рис. 1, является большая скорость УВ в воде. Но из рис. 1 также видно, что УВ в воде имеет профиль, отличающийся от привычных профилей воздушных

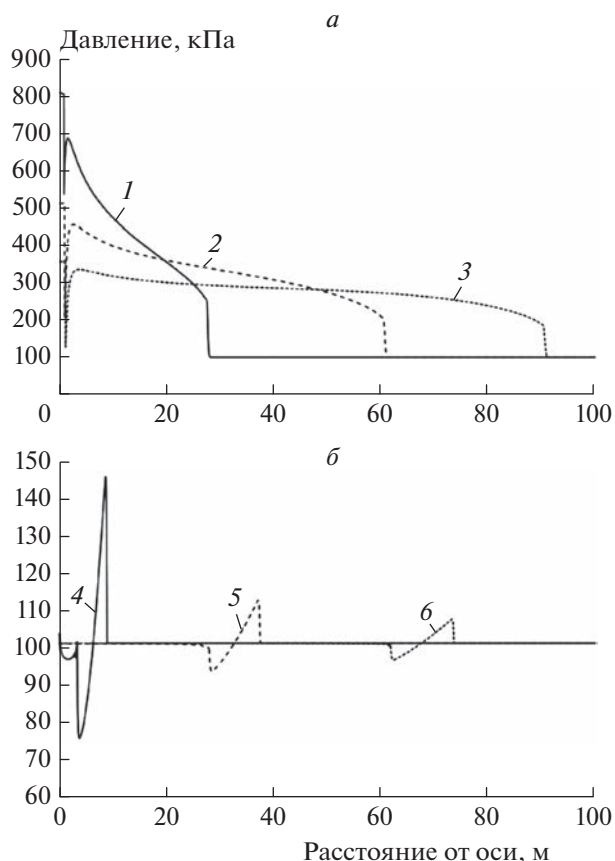
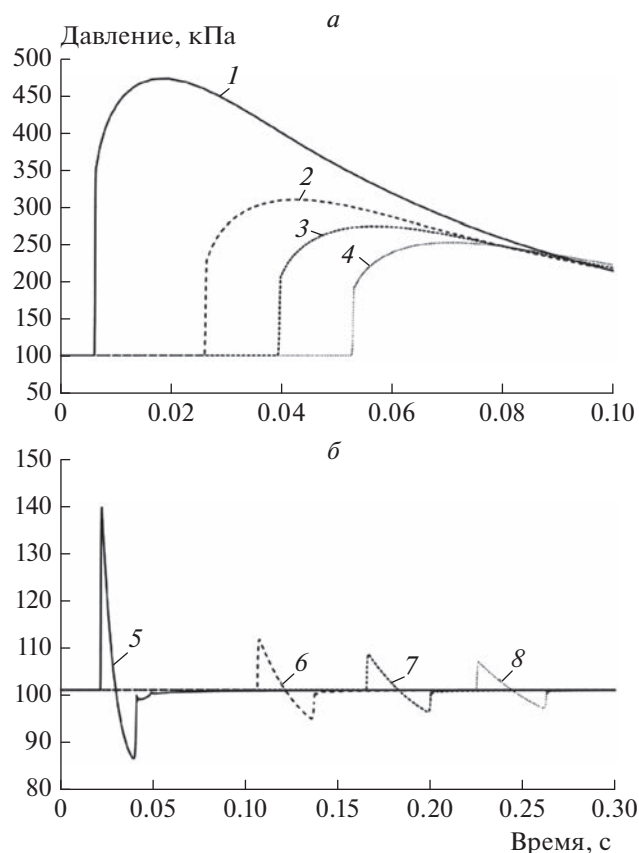


Рис. 1. Зависимости давления от расстояния при расширении цилиндрического объема сжатого метана в воде (а) и в воздухе (б) в различные моменты времени, мс: 1 – 18, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 18.5, 5 – 99, 6 – 206.

УВ. В воздушной УВ за фронтом имеется характерный спад от волны разрежения. В УВ в воде такой спад отсутствует – за фронтом УВ в целом наблюдается плато с некоторым повышением давления. Это повышение хорошо заметно на временных зависимостях давления на различных расстояниях, представленных на рис. 2. Из этого рисунка видно, что после скачка давления на фронте волны, приходящей в точку УВ, не происходит спада давления, как в воздушной УВ. Наоборот, наблюдается некоторое нарастание давления, а за фронтальным скачком – характерный “горб”. Последний обусловлен слабой сжимаемостью воды в сочетании с цилиндрической геометрией течения (при сферической волнах он отсутствует). В цилиндрической волне хотя и существует расхождение потока, но оно недостаточно для обеспечения необходимого для формирования волны разрежения ослабления скорости потока за УВ. Как видно из рис. 3, где представлены распределения скорости по пространству в различные моменты времени, скорость непосредственно за фронтом нарастает причем достаточно быстро: в результа-





**Рис. 2.** Зависимость давления от времени на различных расстояниях от оси газопровода при расширении цилиндрического объема сжатого метана в воде (а) и в воздухе (б): 1, 5 – 10 м; 2, 6 – 40 м; 3, 7 – 60 м; 4, 8 – 80 м.

те спад давления при расхождении потока за счет цилиндрической геометрии компенсируется с избытком набегающим потоком позади УВ.

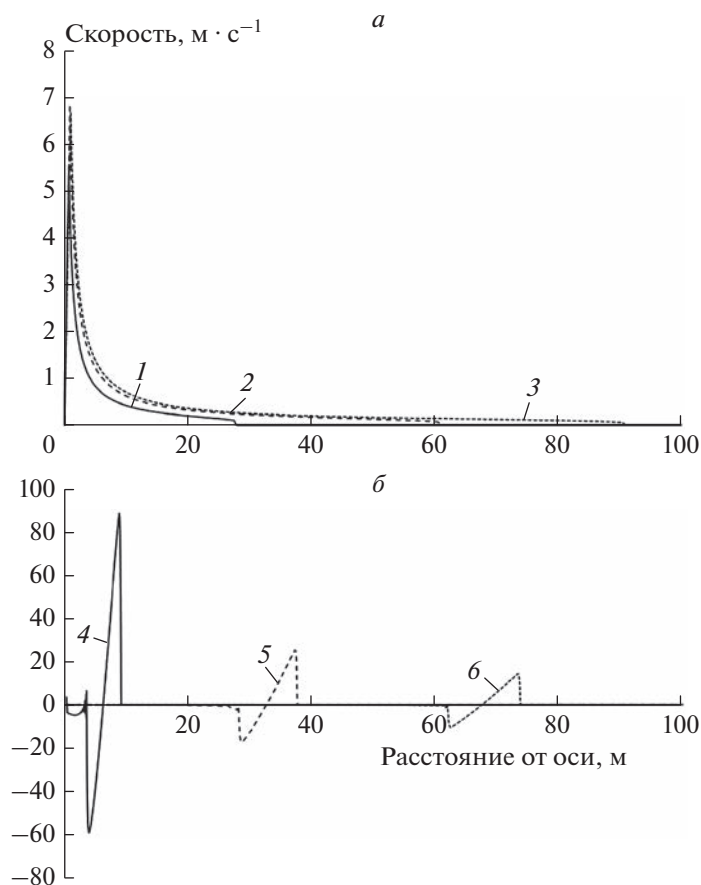
Следует при этом отметить, что скорость движения среды за ударной волной в воде крайне невелика: в рассматриваемом примере с расстояния 7 м от оси газопровода скорость падает до значения, составляющего менее 1 м/с. Что гораздо меньше скорости за воздушной УВ в аналогичной ситуации (см. рис. 3б), при том что давления, достигаемые в УВ в воде, заметно выше давлений разрыва газопровода в воздухе, что видно из рис. 4.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ВОЗДУХЕ ПРИ ВЫХОДЕ ЕЕ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВОДЫ

При выходе УВ на поверхность водная среда, сжатая УВ, разгружается в воздух. При этом в воздухе формируется ударная волна, а в воде – волна разрежения. Характерные распределения давления и скорости потока по пространству для такой ситуации и нескольких моментов времени представлены на рис. 5. Из рис. 5а, б видно, что при выходе УВ от разрыва рассматриваемого трубо-

провода с глубины 20 м в воздухе формируется волна крайне незначительной амплитуды, ~1 кПа; скорость движения свободной поверхности воды при этом составляет около 0.3 м/с. Такие невысокие параметры течения обусловлены существенной разницей (более чем на три порядка) в акустической жесткости сред (произведении скорости звука на плотность среды). На рис. 6 (штриховые линии) представлены распределения максимально достигаемого давления. Из рис. 5, 6 можно сделать вывод и о длительности действия волны на поверхности: она составляет порядка 30 мс по времени движения вверх. За такие времена значительный подъем водной поверхности с реализующимися скоростями движения свободной поверхности практически исключается, что исключает и возможность формирования на этой поверхности высоких и сильных волн.

Полученные в расчете величины позволяют сделать вывод о том, что даже при сравнительно небольшой глубине прохождения газопровода (20 м) поражающие действия над поверхностью воды исключаются: как действие давления, так и действие волны нахлеста жидкости незначительно.

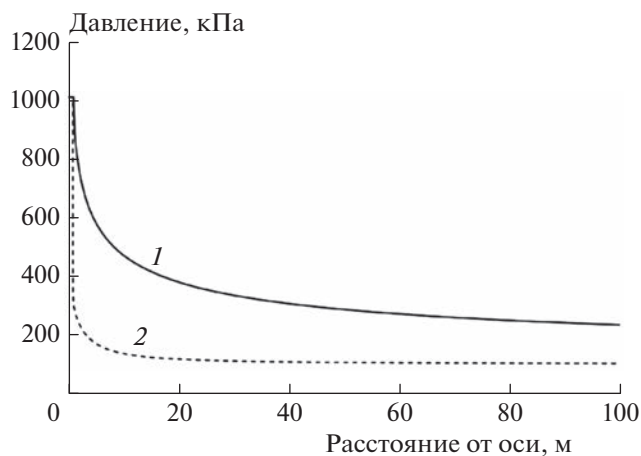


**Рис. 3.** Зависимость скорости в воде от расстояния при расширении цилиндрического объема сжатого метана в воде (а) и в воздухе (б) в различные моменты времени, мс: 1 – 18, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 18.5, 5 – 99, 6 – 206.

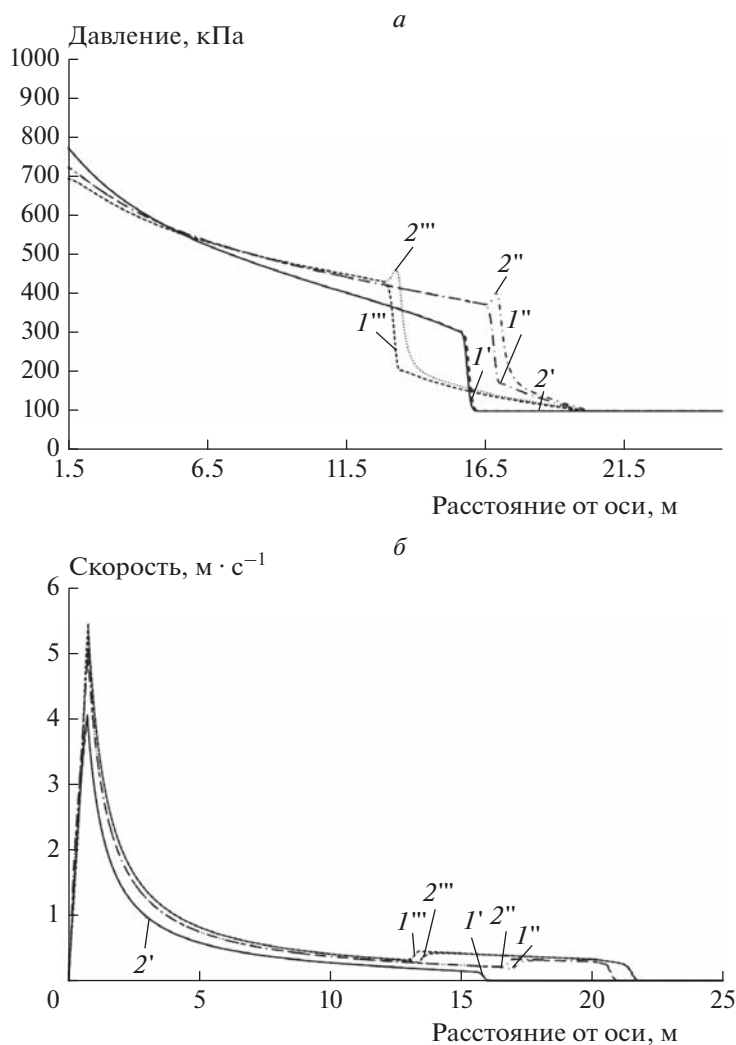
**5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ УВ В СТАЛЬНОМ ЛИСТЕ**

Аналогично расчетам выхода ударной волны из воды в воздух были проведены расчеты выхода

такой же волны в воздух через стальной лист. На рис. 5а показаны профили давления при таком процессе для нескольких моментов времени. Как видно из этого рисунка (линии 2), в стальном ли-



**Рис. 4.** Зависимость максимально достигаемого давления от расстояния при расширении цилиндрического объема сжатого метана в воде (сплошная кривая) и в воздухе (штриховая кривая).



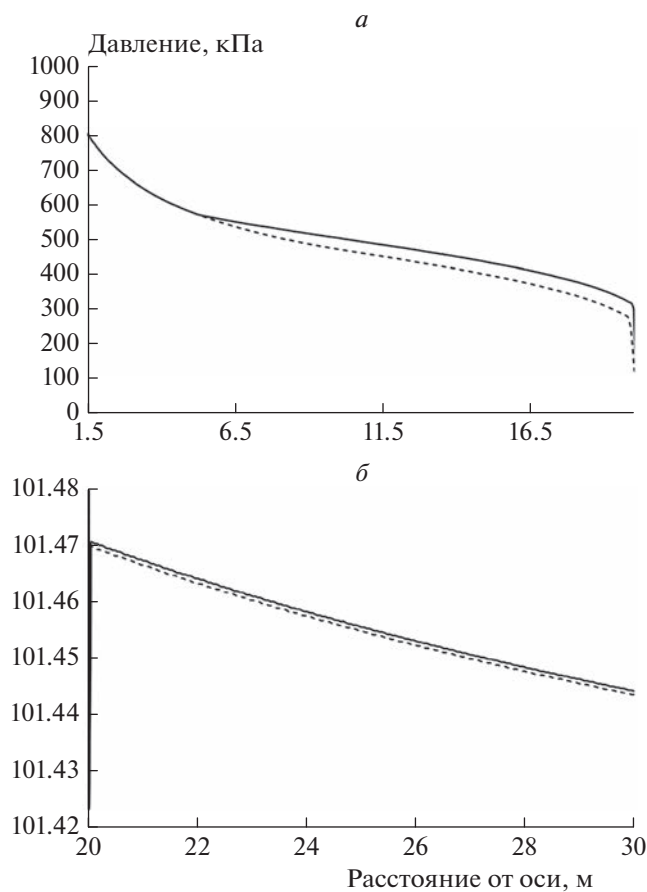
**Рис. 5.** Зависимости давления (*a*) и скорости (*б*) от расстояния при расширении цилиндрического объема сжатого метана и переходе волны из воды в воздух (кривые *1*) и переходе волны из воды в воздух через слой стали (кривые *2*) в различные моменты времени: *1'*, *2'* – 10 мс; *1''*, *2''* – 15.0 мс; *1'''*, *2'''* – 17.4 мс.

сте давления не достигают существенных величин ни при сжатии, ни при растяжении (все величины лежат в пределах нагружающих давлений). После же прохождения волной слоя стали и выходе ее в воздух давление резко падает. Величины максимально достигаемых давлений в таком процессе отображены на рис. 6 (сплошные линии). Как видно из этого рисунка, прохождение волны через слой стали не создает разрушающих воздействий в воздухе (избыточные давления в воздушной ударной волне составляют около 1 кПа). Наконец, из расчетов следует, что скорость движения свободной поверхности “сталь–воздух” невелика ( $\approx 0.2$  м/с, см. рис. 5б, линии 2) и за время этого движения ( $\approx 25$  мс в данной задаче) максимальное смещение этой поверхности не вызовет критических деформаций стального листа.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена задача о разрыве подводного газопровода с генерацией в воде ударных волн цилиндрической геометрии. С помощью численного моделирования в одномерном приближении показано, что структура цилиндрической УВ отлична от привычной картины течения в воздушных УВ: в цилиндрической УВ в воде скорость потока непосредственно за фронтом не падает, а нарастает. В результате такого скоростного напора на временных зависимостях давления, в точке после скачка давления на фронте возникает участок с его нарастанием и последующим спадом – характерный “горб”. Это объясняется невозможностью компенсации в цилиндрической геометрии УВ скоростного напора за

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ



**Рис. 6.** Зависимость максимально достигаемого давления от расстояния при расширении цилиндрического объема сжатого метана и переходе волны из воды в воздух – до 20 м (а) и после 20 м (б), т.е. после выхода волны в воздух: штриховые линии – переход напрямую из воды в воздух, сплошные линии – переход из воды в воздух через ствольной лист.

фронтом расхождением потока за счет геометрического фактора.

При разрыве типового трубопровода ( $R_0 = 0.5$  м,  $P_0 = 10.1$  МПа) поражающие перепады давления на фронте УВ в воде существуют на бóльших по сравнению с воздушной УВ расстояниях. Таким образом, одинаковая энергия сжатого газа создает более мощные по сравнению с воздухом цилиндрические УВ в воде.

В то же время показано, что выход даже сильных УВ на поверхность воды не создает угрозы поражающего действия ни воздушной волной, ни водяным всплеском. Также в рассмотренных случаях не возникает поражения в стальных листах (имитация бортовой обшивки судов) при воздействии на них УВ, сгенерированных в модельной ситуации разрушения газопровода. Условия для отколов и значительных деформаций не возникают.

1. Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Агапов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 28.
2. Агапов А.А., Софьин А.С., Сумской С.И., Зайнетдинов С.Х. // Сб. науч. тр. VI Междунар. конф. “Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛАПЛАЗ-2020”. М.: НИЯУ МИФИ, 2020. С. 446.
3. Софьин А.С., Сумской С.И., Зайнетдинов С.Х. // Там же. С. 462.
4. Замышляев Б.В., Яковлев Ю.С. Динамические нагрузки при подводном взрыве. Л.: Судостроение, 1967.
5. Коул Р. Подводные взрывы. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
6. Физика взрыва. Т. 1. М.: Физматлит, 2004.
7. Ганага С.В., Ковалёв С.А. // Применение методов математического моделирования и информатики для решения задач газовой отрасли: сб. науч. статей. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. С. 148.
8. Сафонов В.С., Ганага С.В. // Вести газовой науки. 2013. № 3 (14). С. 212.
9. Сумской С.И., Зайнетдинов С.Х., Софьин А.С., Лисанов М.В., Агапов А.А. // Там же. 2020. № 3 (45). С. 72.
10. Садовский М.А. Физика взрыва. Сб. № 1 научно-исследовательских работ в области физики взрыва. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
11. Адушкин В.В., Коротков А.И. // ЖПМТФ. 1961. № 5. С. 119.
12. Kingery C.N., Bullmash G. Air Blast Parameters from TNT Spherical Air Burst and Hemispherical Surface Burst. Tech. Rep. ARBRL-TR 02555, US Army, Ballistic Res. Lab., Aberdeen Proving Ground, MD, 1985.
13. Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П. и др. Взрывные явления. Оценка и последствия: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ. / Под ред. Зельдовича Я.Б., Гельфанда Б.Е. М.: Мир, 1986.
14. СТО Газпром 2-2.3-351–2009. Методические указания по проведению анализа риска для опасных производственных объектов газотранспортных предприятий ОАО “Газпром”. М.: ООО “Газпром экспо”, 2009.
15. Braise W.C., Simpson D.W. // Loss Prevention. 1968. V. 2. P. 91.
16. Prugh R.W. // Proc. Intern. Conf. Vapor Cloud Modeling. Cambridge, MA, 1987. P. 712.
17. Harvey B.H. Second Report of the Advisory Committee on Major Hazards. London: HM Stationery Office, 1979.
18. Harris R.J., Wickens M.J. Understanding Vapor Cloud Explosions – An Experimental Study. Comm. 1408. London: Inst. Gas Engineers, 1989.
19. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3.
20. Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Лисанов М.В., Агапов А.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 63.
21. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Одицов В.В., Шаргатов В.А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 5. С. 435.
22. Benson D.J. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 70.
23. Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Михалкин В.Н., Шаргатов В.А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 3. С. 435.
24. Sumskoi S.I., Sofyin A.S., Agapov A.A., Zainetdinov S.Kh. // J. Phys.: Conf. Ser. V. 1686. 2020. С. 012085.

УДК 533.6.07

## СТРУКТУРА ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В БЕДНЫХ СМЕСЯХ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ

© 2023 г. А. М. Тереза<sup>1\*</sup>, Г. Л. Агафонов<sup>1</sup>, Э. К. Андержанов<sup>1</sup>, А. С. Бетев<sup>1</sup>, С. П. Медведев<sup>1</sup>, С. В. Хомик<sup>1</sup>, Т. Т. Черепанова<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 03.03.2023;

после доработки 14.03.2023;

принята в печать 20.03.2023

Проведены численное моделирование структуры и расчеты скорости распространения ламинарного пламени,  $S_L$ , в бедной смеси водорода (12%) с воздухом при нормальных начальных условиях. Анализ профилей концентраций промежуточных продуктов показывает, что с ростом температуры происходит смена кинетического механизма, определяющего динамику тепловыделения. Таким образом, процесс тепловыделения в пламени состоит из двух этапов. В области максимального градиента температуры концентрации  $H_2O_2$  и  $HO_2$  достигают пиковых значений. Последующая убыль содержаний  $H_2O_2$  и  $HO_2$  сопровождается симбатным ростом концентраций H, O и OH. При изменении констант скоростей реакций, определяющих тепловыделение, изменяются скорость нарастания температуры и значение  $S_L$ . Последнее наиболее чувствительно к реакции молекулярного водорода с гидроксидом с образованием воды.

**Ключевые слова:** бедная водородно-воздушная смесь, ламинарное пламя, численное моделирование, химическая кинетика, детальный кинетический механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X23080113, EDN: IHIJBMJ

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры и изменения скорости распространения ламинарного пламени,  $S_L$ , в водородно-воздушных смесях связано как с фундаментальными задачами теории горения, так и с применением водорода в различных технологиях [1–3]. Одной из актуальных проблем является безопасность производства, хранения и транспортировки водорода. Распространение волны горения водорода в воздухе приводит к разрушению конструкций и тяжелым последствиям, как было, в частности, при авариях на АЭС Чернобыля и Фукусимы [4, 5]. В этой связи особенно актуальным будет изучение горения бедных смесей водорода с воздухом [6–10]. Несмотря на обилие исследований в этой области, физико-химические процессы, определяющие структуру пламени и скорость его распространения, требуют дальнейшего анализа [11–14]. Его сложность обусловлена тем, что в ламинарном пламени перенос тепла и вещества посредством молекулярной теплопроводности и диффузии осуществляется при одновременном протекании разветвленных цепных химических реакций, в зоне которых локальные концентрации активных центров – по сути

величины, быстро изменяющиеся в пространстве и времени [2]. Поскольку скорость  $S_L$ , с которой плоский фронт пламени распространяется относительно горючей смеси, является фундаментальной характеристикой горения этой смеси при заданных параметрах (состав смеси, давление и температура), ее расчет – первоочередная задача численного моделирования [6, 12, 15–18]. Ее решению посвящено большинство экспериментальных и теоретических исследований ламинарных пламен, в то время как структура пламени и кинетика реакций в его различных зонах исследованы значительно меньше. Это объясняется сложностями измерений концентраций активных центров и использования надежных детальных кинетических механизмов (ДКМ) [12, 19]. Следует отметить, что изучение структуры и химической кинетики пламен не только представляет фундаментальный интерес, но и актуально в свете влияния на значение  $S_L$  ингибирующих и промотирующих добавок [3, 20–23].

Для выяснения роли отдельных элементарных реакций обычно применяется либо анализ чувствительности величины  $S_L$  к константам их скорости и самим скоростям реакций, либо метод

квазистационарных состояний [8, 11, 12, 24]. В работе [11] расчеты на основе ДКМ сравнивались с экспериментальными данными, полученными методом масс-спектрометрии для ламинарного пламени в гомогенных смесях  $H_2/O_2/N_2$  различного состава. Авторам [11] удалось удовлетворительно описать профили исходных реагентов и ряда продуктов, а также оценить чувствительность величины  $S_L$  к изменениям параметров основных реакций. Наиболее подробно структура ламинарного пламени водородно-воздушных смесей проанализирована в обзоре [12]. В этой же работе дан анализ наиболее важных реакций, влияющих на величину  $S_L$ , при относительном содержании горючего в смеси (эквивалентном отношении), характеризуемом коэффициентом избытка топлива  $\phi = 0.8$  и  $4.0$ . В обзоре [13] обращено внимание на сильную зависимость теплопроводности и диффузии в ламинарном пламени от кинетического механизма и температурной зависимости скоростей цепных реакций горения. По сравнению с водородно-воздушными смесями, близкими по составу стехиометрическим, для бедных смесей характерны более значительная роль диффузии водорода и меньший тепловой эффект [2]. Поэтому представляет интерес изучить влияние цепных реакций на структуру пламени, в первую очередь его температурный профиль вблизи нижнего предела воспламенения.

Цель настоящей работы – анализ влияния кинетики элементарных реакций на структуру пламени и величину  $S_L$  для бедной водородно-воздушной смеси при нормальных начальных условиях ( $T_0 = 298$  К,  $P_0 = 1$  атм).

## МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование включало расчеты структуры и скорости ламинарного пламени,  $S_L$ , а также анализ их изменений при варьировании параметров кинетического механизма и осуществлялось с помощью модуля PREMIX программного обеспечения (Simulation Software) CHEMKIN-Pro, входящего в пакет программ ANSYS (Academic version) [25]. Использовалась модель свободного распространения пламени с количеством точек сетки не менее 1500 согласно рекомендациям из работы [26]. Расчеты  $S_L$  проводились с многокомпонентными коэффициентами переноса, включая термодиффузию. Значения транспортных коэффициентов взяты из работы [26]. Использовался ДКМ из работы [27], дающий для бедных смесей результаты, хорошо согласующиеся с расчетами  $S_L$  на основе современных кинетических моделей, представленных в литературе [28]. Термодинамические данные для расчетов были взяты из работы [29]. На-

чальное давление  $P_0$  и температура  $T_0$  соответствовали нормальным условиям. Концентрация водорода в его смеси с воздухом принималась равной 12%. Проведение расчетов  $S_L$  при меньших концентрациях водорода с помощью модуля CHEMKIN-Pro невозможно из-за особенностей модели, которая не учитывает искривление фронта пламени, характерное для ультрабедных смесей [9, 10, 14, 30].

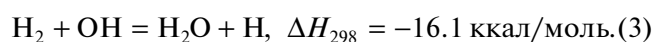
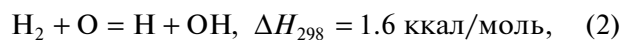
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 представлены расчетные профили концентраций и температуры для смеси 12% водорода с воздухом при нормальных условиях. На начальном этапе роста температуры и расхода водорода наблюдается появление молекулы  $H_2O_2$  и радикала  $HO_2$ , концентрации которых достигают максимумов почти одновременно, причем их максимальные значения довольно близки. Убыль содержаний  $H_2O_2$  и  $HO_2$  сопровождается ростом концентраций  $H$ ,  $O$  и  $OH$ , которые также симбатно достигают максимальных значений, различающихся между собой не более чем в четыре раза. Выход воды начинается раньше, чем концентрации  $H_2O_2$  и  $HO_2$  достигают заметных уровней в масштабах графика рис. 1, и практически совпадает с началом повышения температуры. Следует отметить качественное соответствие структуры пламени на рис. 1 результатам, представленным на рис. 16 из работы [12] для значения  $\phi$ , соответствующего 25%-ному содержанию водорода в смеси с воздухом.

Проведенный анализ чувствительности температуры к десяти реакциям, определяющим тепловыделение, представлен на рис. 2. Обращает на себя внимание, что среди главных реакций, ответственных за тепловыделение в пламени, отсутствуют реакции с участием  $H_2O_2$ . Следует отметить, что чувствительности к некоторым реакциям оказались очень близкими и поэтому на рис. 2 они представлены одинаковыми линиями. В соответствии с рис. 2 профиль температуры можно разделить на четыре зоны, различающиеся по влиянию кинетики на тепловыделение. Для зоны I характерно отсутствие заметного роста температуры. В этой зоне реакция зарождения [31]



не проявляет себя (см. рис. 2), и в то же время начинается снижение концентрации  $H_2$  (см. рис. 1), обусловленное в основном реакциями с участием атома  $O$  и радикала  $OH$ :



Атом  $O$  и радикал  $OH$  образуются по реакции

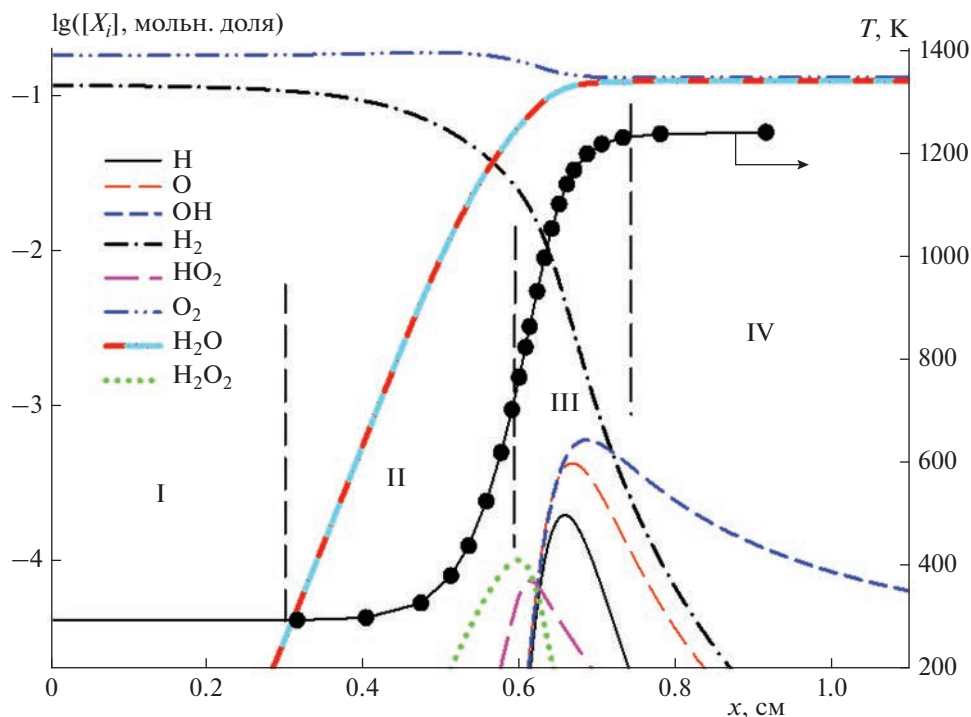
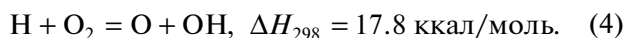
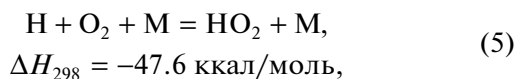


Рис. 1. Профили концентраций ( $X_i$ ) и температуры в водородно-воздушном пламени, полученные в результате расчета при нормальных условиях для смеси 12%  $H_2$  в воздухе.

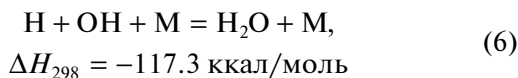


Единственным источником атомов H, участвующих в этой реакции, является их быстрая диффузия из зон II и III. Роль атома H особенно существенна, поскольку основное тепловыделение происходит в реакции

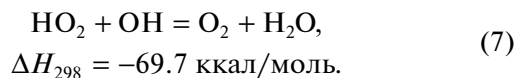


конкурирующей с реакцией (4) и обрывающей цепь.

В начале зоны II (рис. 2) за счет высокоэкзотермических реакций рекомбинации (5) и

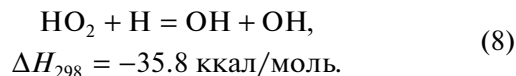


начинается выделение тепла, в которое вносит вклад и бимолекулярная реакция



Отсутствие в логарифмическом масштабе рис. 1 заметной концентрации атомов H в зоне II объясняется (наряду с быстрой диффузией в зону I) их расходом в реакциях (4) и (5) с находящимся в избытке молекулярным кислородом, а также в реакции рекомбинации (6). Тепловой эффект этих реакций способствует разветвлению цепи по эндотермической реакции (4) совместно с термо-

нейтральной реакцией (2). Рисунок 2 показывает, что разогрев смеси в зоне II замедляется посредством воспроизводства радикалов и атомов в реакциях (3) и



Из рис. 2 видно, что максимальное влияние на замедление роста температуры в зоне II оказывает экзотермическая реакция (3). Учитывая, что в результате ее протекания образуется вода, из этого наблюдения можно сделать вывод, что высокая теплоемкость воды оказывает значительное влияние на формирование структуры пламени и скорость горения рассматриваемой бедной водородно-воздушной смеси.

При достижении максимального влияния всех реакций на рост температуры в зоне II начинают появляться заметные в масштабах графика рис. 1 концентрации  $HO_2$  и  $H_2O_2$ . Их максимальные значения достигаются вблизи начала зоны III (рис. 1 и 2). Граница между зонами II и III соответствует максимальному градиенту температуры, или точке перегиба кривой зависимости  $T(x)$ , где  $x$  — координата вдоль нормали к фронту пламени (рис. 1). В этой граничной области начинается симбатный выход атомов O, H и радикала OH (рис. 1). Их концентрации достигают максимумов в той части зоны III, где максимально влия-

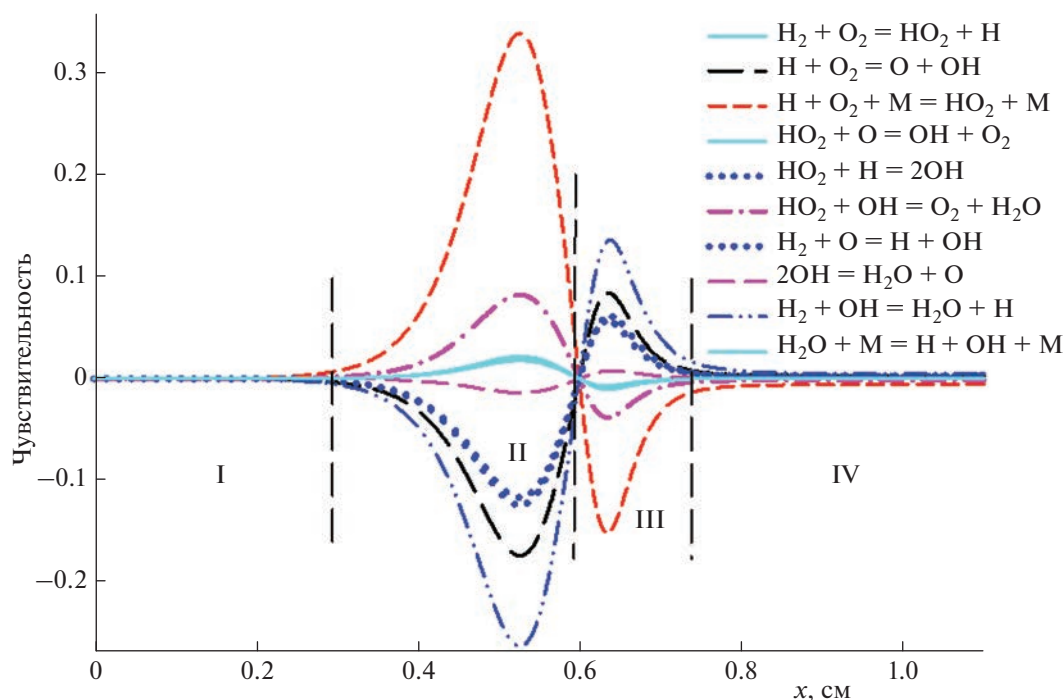


Рис. 2. Анализ чувствительности температуры к реакциям, определяющим тепловыделение в ламинарном пламени при 12%-ном содержании  $H_2$  в воздухе при нормальных начальных условиях.

ние реакций, определяющих рост температуры. Зона II характерна тем, что в конце нее все ведущие реакции, определяющие тепловыделение, меняют знак своего влияния на суммарное тепловыделение. При этом сохраняется относительный вклад влияния каждой реакции. Иными словами, в окрестности границы между зонами II и III имеет место *инверсия* кинетического механизма, контролирующего тепловыделение.

Зона IV начинается с прекращения влияния химических реакций на тепловыделение и соответствует финальной стадии выгорания исходного  $H_2$ . В этой зоне концентрации  $O_2$  и  $H_2O$  становятся квазистационарными (рис. 1). Таким образом, тепловыделение сосредоточено в зонах II и III, причем зона II шире зоны III. Сравнение рис. 1 и рис. 16 из работы [12] показывает, что при более высоких значениях  $\phi$  зона III шире, чем зона II. Следует отметить отсутствие чувствительности к экзотермической реакции рекомбинации

$H + H + M = H_2 + M$ ,  $\Delta H_{298} = -101.2$  ккал/моль, на которую обращают внимание авторы работ [11, 12].

Характер влияния приведенных на рис. 2 реакций на форму профиля температуры в пламени был рассмотрен на примере экзотермической реакции (3) посредством изменения значения ее константы скорости  $k_3$  в 3 раза (рис. 3). Видно, что изменение значения  $k_3$  приводит к измене-

нию градиента температуры и, как следствие, влияет на толщину пламени. Заметим также, что для всех трех значений константы скорости реакции (3) рост температуры после точки перегиба ее профиля (зона III) несколько более быстрый, чем до нее (зона II). При этом во всех трех случаях

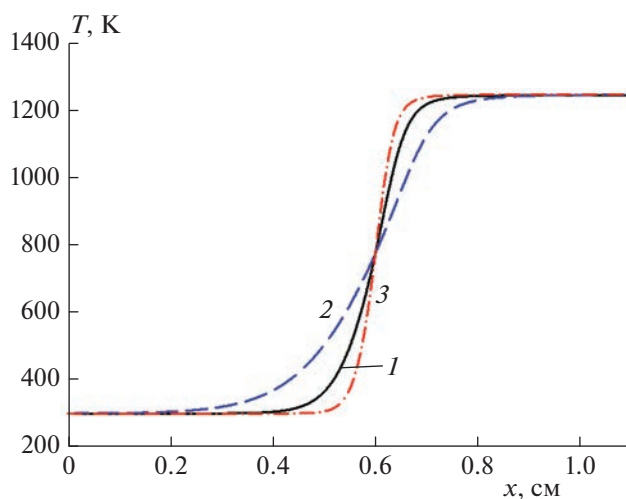


Рис. 3. Влияние значения константы скорости  $k_3$  реакции (3) на профиль температуры в пламени при нормальных начальных условиях для смеси 12% водорода в воздухе: 1 –  $k_3$ , 2 –  $k_3/3$ , 3 –  $3k_3$ .



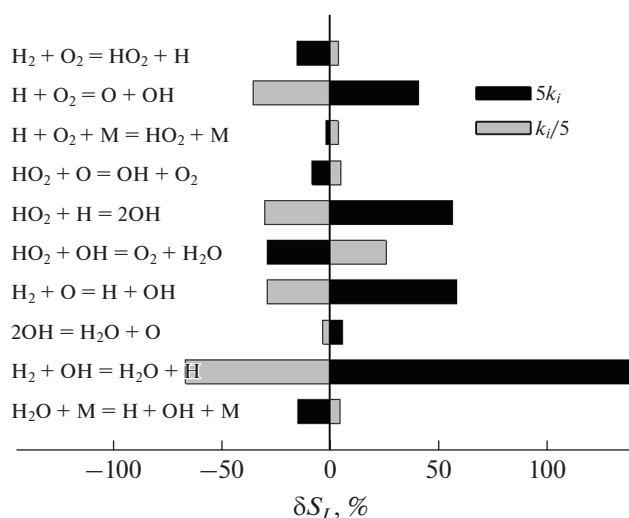


Рис. 4. Относительные изменения значения  $S_L$ , вызванные увеличением или уменьшением констант скорости ( $k_i$ ) реакций, которые определяют распределение температуры по зоне пламени.

температура в области перегиба составляет около 780 К.

С изменением констант скорости реакций, представленных на рис. 2, изменяются и значения  $S_L$ . На рис. 4 представлено влияние констант скорости ( $k_i$ ) для всех важнейших реакций на тепловыделение в зоне пламени согласно рис. 2. Обращает на себя внимание преобладающее влияние реакции (3). Влияние реакций (2), (4) и (8) также существенно, но слабее приблизительно в два раза.

В дальнейшем представляет интерес изучение взаимодействия химической кинетики, конвекции и теплопроводности в зависимости от значения  $\phi$  при изменении начальных условий.

## ВЫВОДЫ

В рамках численного моделирования ламинарного пламени для бедных смесей получены следующие результаты.

1. Область пламени состоит из четырех зон. В зоне I диффузия атомов H из последующих зон приводит к снижению концентрации  $H_2$ , в то время как заметного повышения температуры и концентраций продуктов не наблюдается.

2. В начале зоны II наблюдается ускоряющийся рост температуры, сопровождающийся выходом воды и симбатным образованием  $H_2O_2$  и  $HO_2$ .

3. Переход к зоне III соответствует инверсии кинетического механизма, которая приводит к замедлению тепловыделения и снижению концентраций  $H_2O_2$  и  $HO_2$ . Одновременно наблюдается рост концентраций H, O, и OH. В середине

зоны III они достигают максимальных значений, а рост температуры замедляется и к концу зоны III выходит на стационарное значение. Координата границы между зонами II на III является точкой перегиба профиля температуры.

4. Зона IV характеризуется выходом на равновесие между реакциями рекомбинации и обратными к ним реакциями мономолекулярного распада при практически отсутствующем тепловыделении.

5. Изменение констант скорости реакций, определяющих тепловыделение, приводит к изменению толщины пламени и скорости роста температуры, не изменяя значение температуры, соответствующее ее максимальному градиенту. В то же время изменяется значение  $S_L$ .

6. Наибольший вклад в тепловыделение и изменение  $S_L$  вносит экзотермическая реакция водорода с гидроксидом с образованием воды.

7. Высокая теплоемкость воды может усиливать влияние теплопроводности на структуру ламинарного пламени.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шетинков Е.С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. "Кинетика и катализ". Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.
4. Abagyan A.A., Adamov E.O., Burlakov E.V. // Proc. IAEA Conf. (Intern.). IAEA-J4-TC972. Vienna, Austria: Springer, 1996. P. 46.
5. Saji G. // Nuclear Engineering and Design. 2016. V. 307 P. 64; <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.01.039>
6. Raman K.S. Laminar burning velocities of lean hydrogen-air mixtures. Graduate Aeronautical Laboratories. Report FM97-15. Pasadena, CA: California Institute of Technology, 1998.
7. Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю. // Пожарная безопасность. 2014. № 2. С. 106.
8. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н., Карнаух А.А., Павлов В.А. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1553.
9. Yakovenko I.S., Ivanov M.F., Kiverin A.D., Melnikova K.S. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 1894.
10. Volodin V.V., Golub V.V., Kiverin A.D. et al. // Combust. Sci. Tech. 2021. V. 193. Issue. 2. P. 225; <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1748606>
11. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Рыбцкая И.В. и др. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 170.

12. *Sanchez A.L., Williams F.A.* // *Progr. Energy Combust. Sci.* 2014. V. 41. P. 1.
13. *Азатян В.В.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
14. *Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 1.
15. *Hussaini M.Y., Kumar A., Voigt R.G.* Major research topics in combustion. N.Y.: Springer, 1992; <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2884-4>
16. *Bradley D., Lawes M., Liu K., Verhelst S., Woolley R.* // *Combust. and Flame.* 2007. V. 149. Issue. 1–2. P. 162.
17. *Kuznetsov M., Czerniak M., Grune J., Jordan, T.* // *Proc. Conf. (Intern.) of Hydrogen Safety.* Brussels, Belgium: Springer, 2013. P. 1; <http://www.ichs2013.com/images/papers/231.pdf>
18. *Gai G., Kudriakov S., Rogg B. et al.* // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44 (31). P.17015; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.225>
19. *Alekseev V.* PhD. Theses. Lund, Sweden: Lunds Univ., 2015.
20. *Linteris G.T., Babushok V.* // *Proc. Combust. Inst.* 2009. V. 32. P. 2535.
21. *Герасимов И.Е., Князьков Д.А., Шмаков А.Г. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2011. Т. 47. № 1. С. 3.
22. *Азатян В.В., Сайкова Г.Р., Балаян Г.В., Пугачев Д.В.* // *ЖФХ.* 2015. Т. 89. № 3. С. 385.
23. *Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 5. С. 22.
24. *Большова Т.А., Коробейничев О.П.* // *Физика горения и взрыва.* 2006. Т. 42. № 5. С. 3.
25. CHEMKIN-Pro 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1. San Diego: Reaction Design, 2011.
26. *Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al.* // *Combust. and Flame.* 2013. V. 160. P. 995.
27. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
28. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
29. *Goos E., Burcat A., Ruscic B.* Rep. ANL 05/20, TAE 960. 2016; <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>
30. *Yakovenko I., Kiverin A., Melnikova K.* // *Fluids.* 2021. V. 6. P. 21.
31. *Семёнов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Госхимтехиздат, 1934.

УДК 621.762

## ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С УГЛЕВОДОРОДАМИ C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> НАД РОДИЕМ И ПАЛЛАДИЕМ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1–2 АТМ

© 2023 г. К. Я. Трошин<sup>1\*</sup>, Н. М. Рубцов<sup>2</sup>, Г. И. Цветков<sup>2</sup>, В. И. Черныш<sup>2</sup>, И. О. Шамшин<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 21.12.2022;  
после доработки 24.01.2023;  
принята в печать 20.02.2023

Установлено, что определяющим фактором каталитического воспламенения смесей водорода с этаном и этиленом является химическая природа не только катализатора, но и углеводорода C<sub>2</sub> в смеси с H<sub>2</sub>. Показано, что пределы каталитического воспламенения синтез-газа над поверхностью металлического родия качественно отличаются от зависимостей для смесевых горючих водород–углеводород. Зависимость нижнего предела каталитического воспламенения от температуры имеет отчетливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса, чем в случае смесей водород–метан. Аррениусовская зависимость  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$  не выполняется. Поэтому следует уточнить интерпретацию верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения, принятую в литературе. Относительно длительные периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород–н-пентан (десятьки секунд) и отсутствие их зависимости от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водород–пропан/н-пентан определяется скоростью переноса молекул углеводорода к поверхности каталитической проволоки. Таким образом, при окислении смесей водород–углеводород для легких углеводородов основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на каталитической поверхности. При увеличении числа атомов углерода в углеводороде значительную роль начинают играть факторы, связанные с химической структурой (т.е. с реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении), и затем скорость окисления уже определяется скоростью диффузии углеводорода к поверхности катализатора.

**Ключевые слова:** пределы и задержка воспламенения, каталитическое воспламенение, смесь водород–углеводород C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>.

DOI: 10.31857/S0207401X23080125, EDN: INKPTT

### ВВЕДЕНИЕ

Для широкого использования водорода в качестве топлива необходимо решить проблемы, связанные с безопасностью его производства, транспортировки и хранения. Одна из основных проблем – нештатное воспламенение, поскольку водород имеет гораздо более широкие пределы воспламеняемости, чем большинство обычных топлив [1]. Таким образом, критически необходимо иметь возможность контролировать условия, при которых может происходить воспламенение, в частности, когда смесь водород–окислитель контактирует с активной (горячей или каталитической) поверхностью. Каталитическое горение водорода представляет интерес, поскольку устройства, использующие этот принцип, работают при относительно низ-

ких температурах и могут генерировать тепло, например, для бытовых нужд без существенного выделения CO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> [2]. Катализаторы реакции горения H<sub>2</sub> должны обладать термостабильностью; они также должны обеспечивать окисление H<sub>2</sub> без воспламенения и взрыва. Этого можно достичь с использованием благородных металлов [3].

Наряду с водородом, водород–углеводородные топлива, а также синтез-газ привлекают повышенное внимание в качестве альтернативных видов топлива в связи с тем, что использование их горения в энергетических установках является перспективным методом сокращения выбросов CO<sub>2</sub>, включая выбросы двигателей внутреннего сгорания [4], а также в процессах получения целевых промежуточных реагентов для органического

синтеза. Прогресс в технологии каталитически стабилизированного (Catalytically Stabilized (CS)) горения требует разработки катализаторов с улучшенной активностью (рабочий диапазон – менее 450 °С) и, соответственно, понимания процессов, протекающих на каталитической поверхности, а также знания и ее взаимосвязи с гетерогенными процессами [5]. Особый интерес представляет осуществление CS-горения водород-метановых смесей в турбинах, работающих на природном газе [6]. Как известно, при функционировании реакторов атомных электростанций, в процессе работы которых теплоотвод от активной зоны осуществляется теплоносителем в кипящем состоянии (Boiling Water Reactor (BWR)), создаются высокое давление и температура. Это может привести к отказу реактора. Таким образом, необходимо удаление избыточного количества  $H_2$ , в частности для устранения нежелательных явлений в ядерной промышленности. Большой интерес представляет также использование катализаторов из благородных металлов для дожигания водорода на атомных электростанциях (АЭС) [7]. Отметим, что окисление метана на катализаторах из благородных металлов изучено недостаточно [8]; природа поверхностных процессов по существу неизвестна.

Особенности каталитического воспламенения смесей водорода с углеводородами и синтез-газа с воздухом над поверхностью металлического родия Rh (далее – над Rh) в современной литературе мало изучены. Температуры воспламенения и эффективные энергии активации пределов воспламенения смесей  $(40\div 70\% H_2 + 60\div 30\% CH_4)_{\text{стех}}$  + воздух над Rh экспериментально определяли при 1 атм и 20–300 °С [9]. Над поверхностью, обработанной воспламенениями, температура воспламенения смеси 70%  $H_2$  + 30% метан + воздух над Rh (62 °С) указывает на перспективность использования Rh для снижения температуры воспламенения топлив на основе водородно-метановых смесей [9]. Температуры воспламенения и эффективные энергии активации воспламенения смесей водорода (5–40%) с воздухом над Rh и  $(30\div 70\% H_2 + 70\div 30\% C_2H_6 \text{ (и } C_2H_4))_{\text{стех}}$  + воздух над Rh и палладием Pd были экспериментально определены при 1.75 атм в температурном диапазоне 20–300 °С. Было показано, что металлический Rh более эффективен, чем Pd; эффективные энергии активации воспламенения зависят как от природы катализатора, так и от химической природы углеводорода и не превышают 4 ккал/моль [10]. Пределы каталитического воспламенения стехиометрических смесей  $(20\div 80\% H_2 + 80\div 20\% CH_4) + O_2$  над Rh и Pd определяли при 0–200 Торр и 200–500 °С [11].

Аналогичные данные для металлического Pd в качестве катализатора также довольно фрагмен-

тарны. Было показано, что эффективная энергия активации процесса сжигания смеси  $(70\div 40\% H_2 + 30\div 60\% C_3H_8)_{\text{стех}}$  + воздух над Pd при общих давлениях 1–2 атм составляет  $E = (2.2 \pm 1)$  ккал/моль [12], что характерно для поверхностного процесса [13]. Было установлено, что на поверхности катализатора, обработанной воспламенениями, возникают фигуры травления [14]. Это означает, что Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами горения. Было показано, что перед зажиганием каталитическая проволока нагревается неравномерно: на ее поверхности возникают локальные очаги воспламенения, которые при последовательных воспламенениях изменяют место локализации на поверхности с каждым последующим воспламенением [15].

Укажем, что в работах [12–15] эффективные энергии активации каталитического воспламенения смесевых топлив определяли с учетом того, что именно водород обеспечивает каталитическое воспламенение на благородном металле, поскольку в наших условиях каталитическое воспламенение индивидуальных углеводородов не происходит. В этом случае принимали следующую зависимость содержания  $H_2$  в смеси от температуры предела каталитического воспламенения [5]. Для стехиометрической смеси  $2H_2 + O_2$  предел воспламенения (величины на пределе отмечены индексом “lim”) при низких давлениях определяется соотношением  $2k_2 [O_2]_{\text{lim}} = k_4$ , т.е.  $[O_2]_{\text{lim}} = (1/2) [H_2]_{\text{lim}} = k_4/k_2$ , где  $k_4$  – константа скорости гетерогенного обрыва (слабо зависит от температуры), а  $k_2$  – константа скорости разветвления. Таким образом, получаем прямолинейную зависимость Аррениуса  $\ln[H_2]_{\text{lim}}$  от  $1/T$  с положительным наклоном. Очевидно, что гетерогенный характер процесса в присутствии благородного металла значительно усложняет анализ. Однако в работе [13] показано, что если при каталитическом окислении  $H_2$  скорость реакции зависит главным образом от концентрации  $H_2$ , то она может быть выражена как отношения некоторых двух эффективных констант для стационарного состояния, т.е. прямолинейная зависимость, полученная выше, сохраняется.

Отметим, что для понимания механизма каталитического процесса необходимо установить особенности влияния углеводорода на каталитическое окисление смесевого топлива. Цель работ – выявление ключевых особенностей каталитического воспламенения на металлических родии и палладии в ряду смесевых топлив: синтез-газ и водород + углеводород (этан, этилен, пропан, пентан), и установление границ областей каталитического воспламенения, зависимостей эффективных энергий активации воспламенения от природы углево-

дорода и роли процессов медленного поверхностного горения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с газовыми смесями  $5 \div 40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$  и стехиометрическими смесями  $(30 \div 70\% \text{H}_2 + 70 \div 30\% \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (или } \text{C}_2\text{H}_4))_{\text{стех}} + \text{воздух}$  над Rh и Pd при температурах 150–350°C. Стехиометрический состав рассчитывали по сумме топлив. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съёмными крышками и оптическим сапфировым окном [8]. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Exilim F1 Pro компании Casio (Japan) с частотой кадров 600 кадр/с. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [10, 11]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КУРАНТ-ДИ. Для осуществления каталитического воспламенения использовали Pd-проволоку толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм; в ряде опытов на проволоку электрохимическим способом осаждали слой Rh толщиной 15 мкм. Выбор Pd в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициент его теплового расширения наиболее близок к аналогичному параметру родия [12]. Температуру проволоки измеряли, включая ее в качестве плеча моста Уитстона и калибруя его предварительно по температуре. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Пределы каталитического воспламенения определяли как среднее значение двух температур при данном давлении, определенных в двух описанных ниже сериях экспериментов:

а) верхний предел каталитического воспламенения (ВПКВ) определяли при подходе снизу вверх по температуре. При более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой – происходило воспламенение при прочих равных условиях. Температуру повышали шагами по 10 град до первого воспламенения;

б) нижний предел каталитического воспламенения (НПКВ) определяли при подходе сверху вниз по температуре. При более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой – воспламенение отсутствовало. Температуру снижали шагами по 10 град.

Очевидно, что предельное значение температуры ВПКВ, измеренное на катализаторе, который не обрабатывали воспламенениями (подход снизу вверх), выше, чем значение, измеренное при подходе сверху вниз. Каждое значение температуры НПКВ и ВПКВ, представленное на приведенных ниже графиках, является средним арифметическим шести экспериментальных значений.

Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме – с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и Pd чистотой 99.85%.

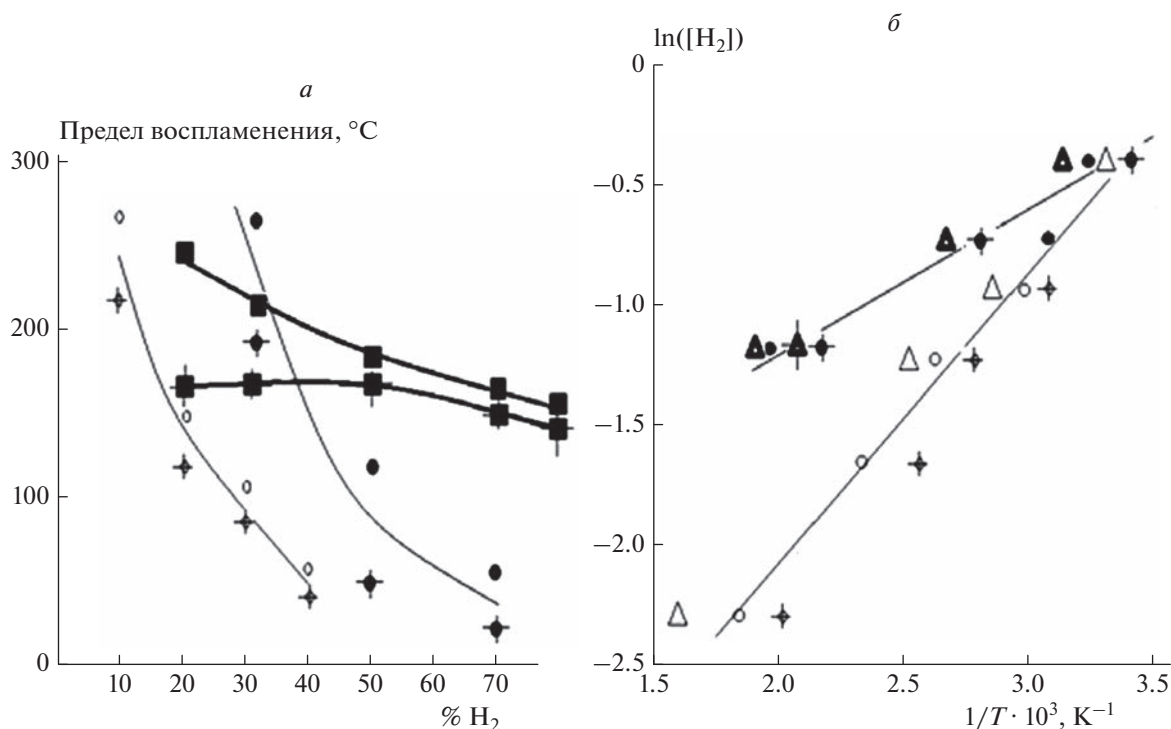
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Напомним, что температуру ВПКВ измеряют при подходе снизу вверх по температуре (при низких температурах воспламенение над металлом, не обработанным вспышками, отсутствует, при повышении температуры происходит воспламенение) [15]. Когда достигается ВПКВ, дальнейшие воспламенения над металлом, уже обработанным вспышками, происходят при понижении температуры ниже верхнего предела до тех пор, пока не будет достигнут НПКВ (подход “сверху вниз”). Таким образом, НПКВ соответствует поверхности катализатора (Pd или Rh), обработанной вспышками; ВПКВ соответствует “свежему” катализатору, над которым ранее не происходило возгорания смеси.

На рис. 1а приведены экспериментальные зависимости температуры на верхнем и нижнем ПКВ газовых смесей  $\text{H}_2$ –этан–воздух (темные кружки),  $\text{H}_2$ –этилен–воздух (светлые кружки) над Pd-проволокой и смеси синтез-газа ( $\text{H}_2$ –CO) с воздухом (квадраты) над Rh/Pd от содержания  $\text{H}_2$  в смеси при  $P_0 = 1.7$  атм.

Чтобы выявить влияние химической природы как катализатора, так и углеводорода на поверхностные процессы, использовали катализаторы Pd и Rh/Pd (см. предыдущий раздел), а также этилен и этан в смесях с водородом; далее экспериментально определяли температурные зависимости концентрации водорода на пределах каталитического воспламенения. Рисунок 1а показывает, что смесь  $\text{H}_2$ –этилен–воздух воспламеняется при более низких температурах, чем смесь  $\text{H}_2$ –этан–воздух, т.е. этилен гораздо легче реагирует с активными центрами на каталитической поверхности палладия. Следует отметить, что данная закономерность вполне согласуется с отмеченным в работе [16] фактом, что этилен легче по сравнению с этаном подвергается глубокому окислению на поверхности использованного в работе кварцевого реактора.

Зависимости доли  $\text{H}_2$  в этих смесях от температуры в координатах Аррениуса (как обосновано



**Рис. 1.** *a* – Экспериментальные зависимости температуры верхнего и нижнего пределов воспламенения газовых смесей H<sub>2</sub>–этан–воздух (темные кружки), H<sub>2</sub>–этилен–воздух (светлые кружки) над Pd, H<sub>2</sub>–CO–воздух (квадраты) над Rh/Pd от содержания H<sub>2</sub> в смеси при P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Крестики на символах обозначают нижние пределы каталитического воспламенения. *б* – Зависимости натурального логарифма доли H<sub>2</sub> на ВПКВ и НПКВ от обратной температуры смеси H<sub>2</sub>–этилен–воздух (светлые кружки – над Pd, светлые треугольники – над Rh) и смеси H<sub>2</sub>–этан–воздух (темные кружки – над Pd, темные треугольники – над Rh).

выше, см. также [5]) представлены на рис. 1б. Как видно из этого рисунка, зависимость может быть аппроксимирована прямыми линиями (коэффициенты корреляции  $R > 0.98$ ).

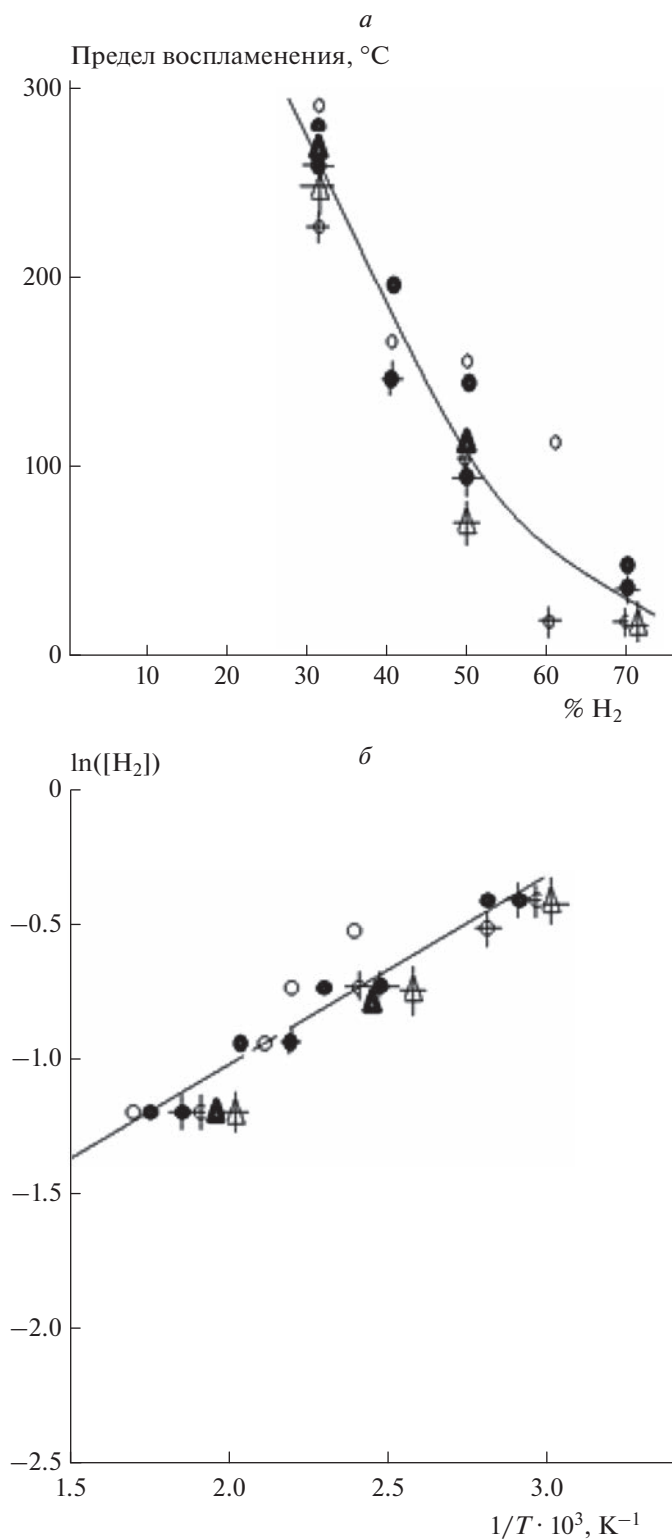
Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Рисунок 1б показывает, что эффективная энергия активации окисления смесей H<sub>2</sub> + этан составляет  $(1.25 \pm 0.4)$  ккал/моль как над Pd, так и над Rh; она заметно меньше эффективной энергии активации окисления смеси H<sub>2</sub> + этилен ( $(2.8 \pm 0.5)$  ккал/моль) как над Pd, так и над Rh. Поэтому в условиях наших экспериментов одним из определяющих факторов каталитического воспламенения является природа углеводорода C<sub>2</sub> в смеси с H<sub>2</sub>, а не химическая природа катализатора. Это предположение согласуется с экспериментом из работы [16], в которой окислительный крекинг этилена и этана исследовали в кварцевом реакторе в отсутствие благородных металлов.

Укажем, что для обеспечения воспламенения должен быть реализован цикл реакций (звено цепи), в которых происходит разветвление (увеличение числа свободных валентностей) [1]. Активированная ( $E = 16.7$  ккал/моль [1]) гомогенная

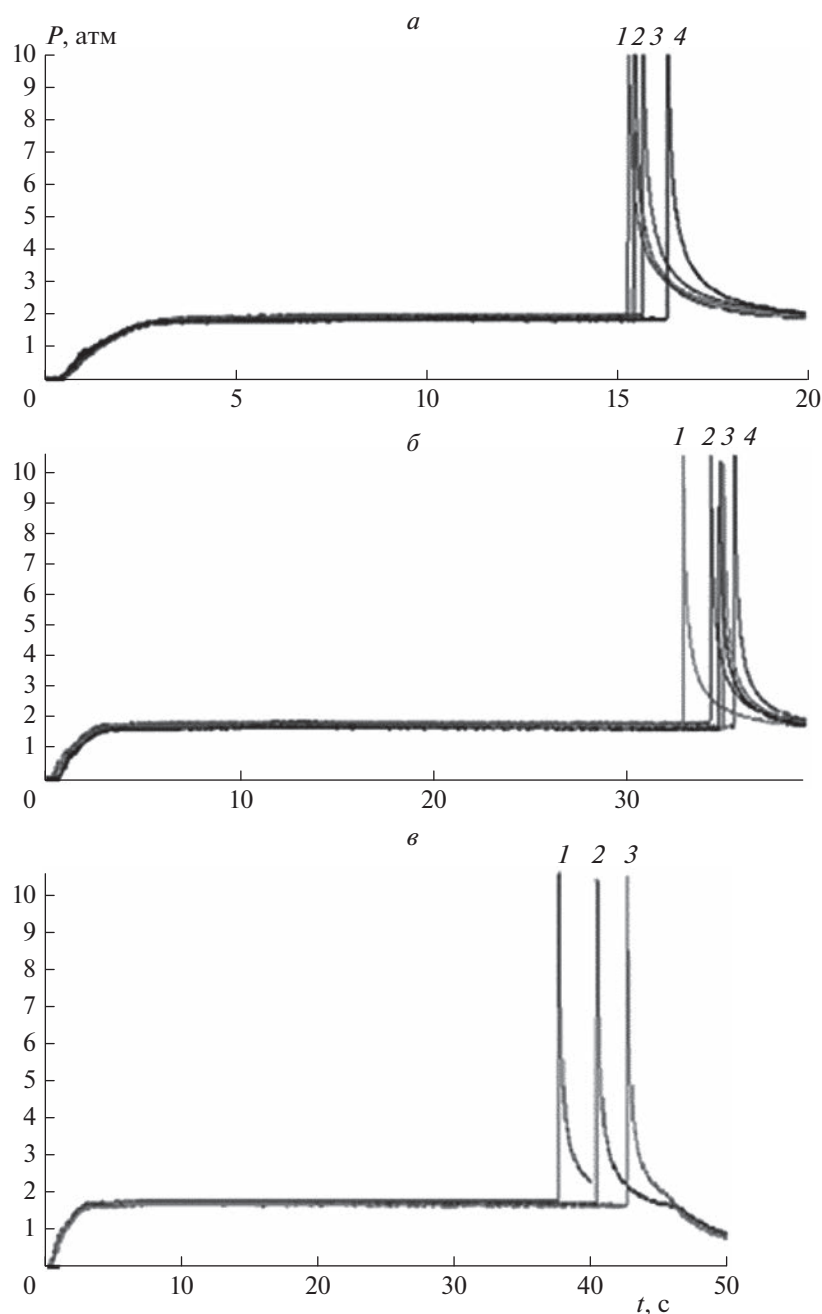
реакция разветвления,  $H + O_2 \rightarrow O + OH$ , является самой медленной стадией звена цепи. Следовательно, энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с платиновым катализатором [15]. Таким образом, в случае Pd и Rh реакция разветвления имеет, скорее всего, гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет  $< 3$  ккал/моль.

Из рис. 1а видно, что при воспламенении синтез-газа наблюдается как ВПКВ, так и НПКВ над Rh, однако богатые водородом смеси воспламеняются менее активно, чем смеси водород – C<sub>2</sub>–углеводород. Кроме того, рис. 1а показывает, что зависимости температуры пределов каталитического воспламенения синтез-газа над Rh от составов смеси качественно отличаются от аналогичных зависимостей для горючего водород–углеводород: зависимость для нижнего каталитического предела имеет отчетливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; прямолинейная зависимость  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$ , очевидно, не должна выполняться.

Это означает, что следует уточнить интерпретацию ВПКВ и НПКВ, приведенную в работе [15].



**Рис. 2.** *a* – Экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей H<sub>2</sub>–пропан–воздух (темные кружки – над Rh/Pd), H<sub>2</sub>–пропан–воздух (светлые кружки – над Pd) и H<sub>2</sub>–н-пентан–воздух (треугольники – над Rh) от содержания H<sub>2</sub> в смеси. P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Крестики на символах обозначают НПКВ. *б* – Аррениусовские зависимости ВПКВ и НПКВ для смеси H<sub>2</sub>–пропан–воздух (светлые кружки – над Rh, темные – над Pd) и смеси H<sub>2</sub>–н-пентан–воздух (треугольники – над Rh/Pd).



**Рис. 3.** Периоды задержки каталитического воспламенения смесей водород–пропан–воздух и водород–н-пентан–воздух: *a* –  $(50\% \text{H}_2 + 50\% \text{C}_3\text{H}_8)_{\text{стех}}$  + воздух, над Rh; 1 –  $T = 129.5^\circ\text{C}$ , 2 –  $125^\circ\text{C}$ , 3 –  $111^\circ\text{C}$ , 4 –  $101^\circ\text{C}$ ; *б* –  $60\% \text{H}_2 + 40\% \text{C}_3\text{H}_8)_{\text{стех}}$  + воздух, над Rh; 1 –  $T = 193.3^\circ\text{C}$ , 2 –  $185^\circ\text{C}$ , 3 –  $173.4^\circ\text{C}$ , 4 –  $155^\circ\text{C}$ ; *в* –  $(50\% \text{H}_2 + 50\% \text{C}_3\text{H}_{12})_{\text{стех}}$  + воздух, над Rh; 1 –  $T = 94.5^\circ\text{C}$ , 2 –  $79.7^\circ\text{C}$ , 3 –  $70.1^\circ\text{C}$ .

Обратим внимание, что, согласно изложенному в [15], при повышении температуры и обработке Rh-проволоки водородсодержащей газовой смесью на поверхности Rh образуется эффективный катализатор на основе гидроксида родия. Когда достигается температура, соответствующая ВПКВ, смесь воспламеняется над слоем гидроксида родия. Затем, по мере снижения температуры, достигается НПКВ

над тем же слоем гидроксида родия. Тогда близость энергий активации ВПКВ и НПКВ можно связать с тем, что воспламенение на обеих границах происходит на одной и той же поверхности. Однако для реакции каталитического окисления синтез-газа следует учитывать изменение природы поверхности за счет отравления оксида родия монооксидом углерода CO.



На рис. 2а приведены экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ газовых смесей  $H_2$ –пропан–воздух (темные кружки – над Rh),  $H_2$ –пропан–воздух (светлые кружки – над Pd) и  $H_2$ –н-пентан–воздух (треугольники – над Rh/Pd) от содержания  $H_2$  в смеси при  $P_0 = 1.7$  атм.

Как видно из рис. 2б, значение эффективной энергии активации, полученное из зависимости логарифма содержания  $H_2$  на ВПКВ и НПКВ как над Pd, так и над Rh от обратной температуры, для всех смесей составляет  $(1.2 \pm 0.3)$  ккал/моль. Таким образом, для смесей  $H_2$  с углеводородами  $C_3$  и  $C_5$  эффективная энергия активации обоих пределов не зависит от химической природы как углеводорода в смеси, так и катализатора.

В следующей серии опытов было обнаружено, что значения времен задержки каталитического воспламенения смесей водород–пропан слабо зависят от начальной температуры (рис. 3). Можно предположить, что время задержки воспламенения в этих горючих смесях определяется по меньшей мере двумя процессами, которые можно качественно представить в виде суммы двух слагаемых, одно из которых зависит от температуры и определяется близостью смеси к пределу каталитического воспламенения (истинное время задержки). Второе слагаемое слабо зависит от температуры и при этом намного больше первого. Такое слагаемое может определяться скоростью диффузии одного из реагентов к поверхности катализатора. Таким образом, сравнительно длинные времена задержки каталитического воспламенения и отсутствие их зависимости от начальной температуры позволяют сделать вывод, что особенности каталитического воспламенения смесей водород–пропан (н-пентан) определяются скоростью переноса молекул углеводорода к поверхности каталитической проволоки либо из объема, либо по поверхности к некоторому активному центру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в условиях наших экспериментов определяющим фактором каталитического воспламенения смесей водорода с этаном и этиленом является не только химическая природа катализатора, но и химическая природа углеводорода  $C_2$  в смеси с  $H_2$ . Пределы каталитического воспламенения синтез-газа над Rh/Pd качественно отличаются от зависимостей для горючего водород–углеводород: зависимость температуры НПКВ от содержания водорода имеет отчетливый максимум, что указывает на более сложный механизм каталитического процесса; прямолинейная зависимость  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$  не выполняется. Поэтому следует уточнить интерпретацию

ВПКВ и НПКВ, приведенную в литературе, и учесть отравление каталитической поверхности молекулами CO. Относительно длительные времена задержки каталитического воспламенения смесей водород–н-пентан (десятки секунд) и отсутствие зависимости периодов от начальной температуры позволяют сделать вывод, что каталитическое воспламенение смесей водорода с пропаном и н-пентаном определяется в основном диффузией углеводорода к поверхности каталитической проволоки. Таким образом, при окислении смесей водород–углеводород для “коротких” углеводородов основным фактором, определяющим каталитическое воспламенение, является реакция окисления водорода на каталитической поверхности. При увеличении числа атомов углерода в углеводороде значительную роль начинают играть факторы, связанные с химической структурой, т.е. с реакционной способностью углеводорода при каталитическом окислении. Затем скорость окисления уже определяется переносом молекул углеводорода на поверхность (или по поверхности) катализатора.

В части изучения горения над поверхностью металлических родия и палладия при использовании скоростной цветной кино съемки работа выполнена в рамках госзадания (тема АААА-А17-117011910011-09) и в рамках госзадания ИСМАН; в части изучения горения смесей водород–метан–воздух – в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема 1.4.1.5) и ИСМАН (тема № АААА-А19-119010990034-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y., London: Acad. Press, 1987.
2. Persson K., Pfefferle L.D., Schwartz W., Ersson A., Jaras S.G. // Appl. Catal. B: Environmental. 2007. V. 74. P. 242.
3. Fernandez A., Arzac G.M., Vogt U.F. et al. // Appl. Catal., B. 2016. V. 180. P. 336.
4. Razali H., Sopian K., Mat S. // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2015. V. 10. P. 7780.
5. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 25; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010162>
6. Appel C., Mantsaras J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A. // Clean Air. 2004. V. 5. P. 21.
7. IAEA safety standards series. Design of reactor containment systems for nuclear power plants safety guide no. NS-G-1.10. 2004.
8. Horn R., Williams K., Degenstein N. et al. // J. Catal. 2007. V. 249. P. 380.
9. Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 23.
10. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И., Шамшин И.О. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 74.

11. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 405.
12. *Родионов А.И., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 8 С. 82; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080094>
13. *Репинский С.М.* Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Наука; Сиб. изд. фирма, 1993.
14. *Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Troshin K.Ya.* // *Combust. and Flame.* 2020. V. 218. P. 179.
15. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 564.
16. *Озерский А.В., Старостин А.Д., Никитин А.В., Арутюнов В.С.* // *Горение и взрыв.* 2022. Т. 15. № 1. С. 37; <https://doi.org/10.30826/CE22150104>

УДК 536.244:544.45

## РЕКОМБИНАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ НАГРЕВА ПРИМЕСНЫХ МИКРОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Шумова<sup>1, 2\*</sup>, Д. Н. Поляков<sup>1</sup>, Л. М. Василяк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 03.03.2023;

после доработки 14.03.2023;

принята в печать 20.03.2023

Проведен анализ вклада от рекомбинации радикалов на поверхности примесной микрочастицы, находящейся в реагирующей смеси водород/кислород/аргон либо пропан/кислород/аргон, в нагрев микрочастицы. Проведена оценка возможного ускорения воспламенения от точечного очага в виде нагретой микрочастицы при температурах 800–1100 К в условиях, при которых наблюдается уменьшение задержек воспламенения в экспериментах в ударных трубах и установках быстрого сжатия. Показано, что в зависимости от размера микрочастицы и концентрации радикалов в смеси рекомбинационный нагрев микрочастицы на ранних стадиях горения может составлять от десятка до сотни градусов. Это может приводить к уменьшению задержки воспламенения в несколько раз. Предложенный механизм может быть рассмотрен как одна из возможностей устранения расхождения между экспериментально наблюдаемыми и рассчитываемыми с помощью детального кинетического механизма задержками воспламенения в указанных условиях.

**Ключевые слова:** микрочастица, рекомбинация на поверхности, нагрев микрочастицы, задержка воспламенения, теплопроводность.

DOI: 10.31857/S0207401X23080095, EDN: IGYYP

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие моделей горения смесей, содержащих водород и различные углеводороды, имеет важное значение для разработки современных энергетических устройств и решения проблем водородной безопасности [1, 2]. Микрочастицы широко распространены в качестве участников процессов горения, влияющих на скорость химических реакций в двигателях и химических реакторах, и могут представлять собой как распыляемое топливо, так и катализатор [3], а также продукты сгорания [4] и примесные микрочастицы атмосферного воздуха. Роль частиц малого размера в процессах горения обсуждается широким кругом исследователей [3–18]. Этот интерес вызван несоответствием между результатами моделирования с помощью детального кинетического механизма (ДКМ) характеристик низкотемпературного (при  $T < 1100$  К) горения газовых топлив и экспериментальными наблюдениями [4, 6–18].

Одной из основных причин такого расхождения в настоящее время считается не столько несовершенство детальных кинетических механизмов, сколько практически неизбежное присутствие в эксперименте трудно контролируемого количества примесей, стимулирующих более раннее возникновение самовоспламенения. Ряд исследователей рассматривают примеси (либо стенки) в качестве источника химически активных частиц, ускоряющих воспламенение гомогенно в объеме [11, 14]. Другие анализируют тепловые эффекты сгорания самих микрочастиц [8, 9], которые становятся центрами очагового воспламенения и дальнейшего дефлаграционного распространения пламени от очага, впервые рассмотренного в работе [6].

Цель данной работы состояла в том, чтобы рассмотреть возможность уменьшения задержки воспламенения реагирующей газовой смеси в результате нагрева находящейся в ее объеме микрочастицы. При этом микрочастица предполагается химически не реагирующей, а источником нагрева

является рекомбинация на ее поверхности радикалов, образовавшихся в объеме реагирующего газа.

Задача о нагреве поверхности микрочастицы, находящейся в реакционноспособной среде, в последние годы решалась в связи с исследованиями комплексной плазмы газовых разрядов (см. обзор [19]). В работе [20] было показано, что помимо процессов рекомбинации заряженных частиц плазмы (ионов и электронов) существенный вклад в нагрев микрочастиц может вносить тушение на их поверхности электронного возбуждения электронейтральных атомов (в основном — метастабильных). В данной работе эта модель применена к условиям, типичным для задач исследования воспламенения горючих смесей с целью анализа возможности его инициирования вследствие нагрева примесной микрочастицы из-за рекомбинации на ее поверхности радикалов. В работе ставилась задача ответить на следующие вопросы: может ли рекомбинация радикалов на микрочастице на начальных стадиях воспламенения привести к такому разогреву, которого будет достаточно для того, чтобы можно было рассматривать такую микрочастицу как потенциальный очаг воспламенения, и как величина разогрева связана с параметрами микрочастиц и газовых смесей?

## 2. МОДЕЛЬ БАЛАНСА ЭНЕРГИИ МИКРОЧАСТИЦЫ

Следуя изложенному в работе [20], рассмотрим изменение температуры поверхности микрочастицы,  $T_p$ , в результате конкуренции процессов подвода энергии к ней за счет рекомбинации радикалов и охлаждения за счет уноса тепла нейтральными атомами, пренебрегая радиационным охлаждением микрочастицы и ее нагревом вследствие поглощения излучения нагретого газа. Процесс теплопередачи от микрочастицы к газу при давлении  $\approx 1$  атм и температуре порядка 1000 К происходит в режиме сплошной среды. В предположении не слишком большой разницы  $\Delta T$  между температурой газа  $T_g$  и температурой микрочастицы  $T_p$  поток энергии  $\Gamma_r$  от микрочастицы к газу определяется как [21]

$$\Gamma_r = 4\pi a k_g (T_p - T_g), \quad (1)$$

где  $a$  — радиус микрочастицы,  $k_g$  — коэффициент теплопроводности газа. При условии, что концентрации возбужденных атомов малы, поток энергии вследствие рекомбинации радикалов,  $\Gamma_r$  из газа к поверхности микрочастицы передается в виде суммы потоков радикалов:

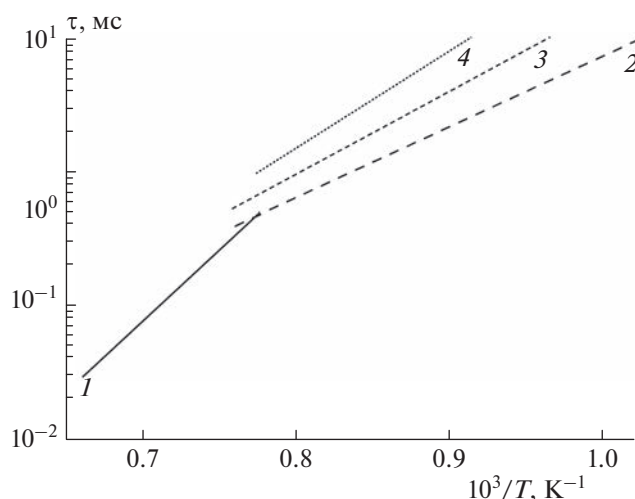
$$\Gamma_r = \pi a^2 \sum_i n_i v_i \Delta H_i^r, \quad (2)$$

где  $n_i$  — концентрация,  $v_i = (8k_B T_g / \pi m_i)^{0.5}$  — средняя тепловая скорость радикала с массой  $m_i$ ,  $\Delta H_i^r$  — энергия рекомбинации радикалов сорта  $i$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Предполагается, что на поверхности микрочастицы происходит полная аккомодация энергии рекомбинации радикалов. Из равенства потоков энергии (1) и (2) определяется нагрев микрочастицы  $\Delta T = T_p - T_g$  при условии, что известен состав реагирующей смеси. Рассмотренная модель справедлива в предположении, что в каждый момент времени температура микрочастицы соответствует составу смеси. Применительно к процессу воспламенения это означает, что теплоемкость микрочастицы пренебрежимо мала и время ее разогрева/охлаждения существенно меньше характерного времени изменения концентраций радикалов  $n_i$ . Отметим также, что модель не учитывает изменение  $n_i$  в результате рекомбинации на микрочастице, что справедливо, если диффузия радикалов к поверхности микрочастицы из объема смеси происходит достаточно быстро, а микрочастица является уединенной.

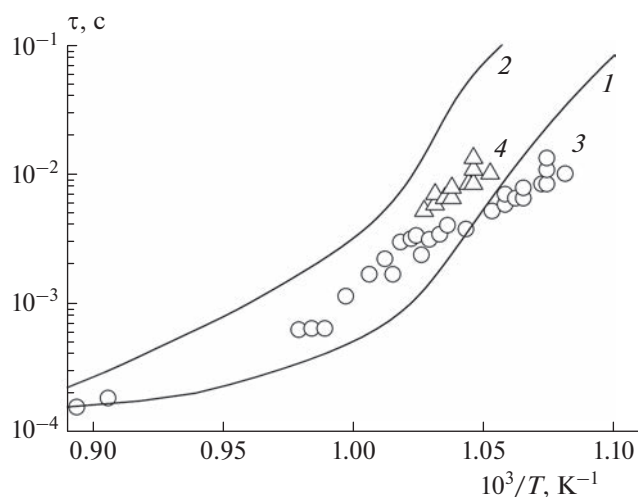
## 3. ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА МИКРОЧАСТИЦ НА ЗАДЕРЖКУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Поскольку для расчета тепловыделения на микрочастице по формуле (2) необходимо знание состава и концентраций радикалов, присутствующих в смеси, точное решение поставленной задачи возможно только с использованием результатов ДКМ воспламенения конкретных смесей. Однако оценка разогрева может быть сделана на основе имеющихся в литературе данных. В качестве примеров смесей, на которых можно продемонстрировать работоспособность модели, мы взяли данные по воспламенению смеси пропан/кислород/аргон из работ [15, 22] и смеси водород/кислород/аргон из [18] за отраженными ударными волнами (ОУВ). Необходимые данные по теплопроводности газов взяты из работы [23], а теплопроводность смеси рассчитана по формуле, приведенной в [24].

Поскольку скорость различных радикалов в смеси зависит от их массы, основной вклад в рекомбинацию и, следовательно, в нагрев микрочастицы вносят радикалы H, скорость которых в несколько раз превышает скорости других радикалов. Для целей нашей задачи мы учли только рекомбинацию этих радикалов; значения энергии рекомбинации радикалов,  $\Delta H_H^r$ , были взяты равными 90 и 100 ккал/моль в смесях  $C_3H_8/O_2/Ar$  и  $H_2/O_2/Ar$  соответственно. Предполагалось, что воспламенение смеси происходит при температуре, равной  $T_p$  в очаге, образованном микрочасти-



**Рис. 1.** Задержки воспламенения смеси 0.8%  $C_3H_8$ –8%  $O_2$ –Ar при давлении за ОУВ 5 атм: 1 – интерполяция экспериментальных данных из [22]; 2 – интерполяция экспериментальных данных из [15]; 3 и 4 – интерполяции экспериментальных данных из [15], пересчитанные в предположении, что воспламенение происходит при  $[H] = 20$  ppm и температуре  $T_p$  частиц с радиусами 10 (3) и 20 мкм (4) соответственно.



**Рис. 2.** Задержки воспламенения в смеси 4%  $H_2$ –2%  $O_2$ –Ar при давлении за ОУВ 3.6 атм: 1 и 2 – результаты моделирования с использованием различных ДКМ [4]; 3 (O) – экспериментальные данные из [18]; 4 ( $\Delta$ ) – данные из работы [18] при температурах ниже 950 К, пересчитанные в предположении, что воспламенение происходит при  $[H] = 10$  ppm и температуре  $T_p$  частиц радиусом 10 мкм.

цей. Задержки воспламенения, отнесенные к  $T_g$  авторами работ [15, 22, 18], в данной статье отнесены к температуре микрочастиц  $T_p$ .

Результаты пересчета задержки воспламенения в смесях 0.8%  $C_3H_8$ –8%  $O_2$ –Ar и 4%  $H_2$ –2%  $O_2$ –Ar с учетом нагрева микрочастиц различного радиуса приведены на рис. 1 и 2 в предположении, что концентрация радикалов H равна 20 и 10 ppm соответственно. Из данных, приведенных на рис. 1, можно сделать вывод, что наблюдаемое в работе [15] ускорение воспламенения в смеси 0.8%  $C_3H_8$ –8%  $O_2$ –Ar при низких температурах по сравнению с высокотемпературными данными [22] можно объяснить наличием примесей микрочастиц размером около 20 мкм. Аналогично из рис. 2 для смеси 4%  $H_2$ –2%  $O_2$ –Ar видно, что пересчет данных по задержкам воспламенения при температуре ниже 950 К на температуру поверхности микрочастиц радиусом 10 мкм может существенно улучшить согласие низко- и высокотемпературных измерений значений задержек, полученных в работе [18], а также соответствие этих данных результатам моделирования по различным ДКМ, представленным в работе [4].

Величина нагрева микрочастицы в рамках предложенной модели, пропорциональна произведению концентрации рекомбинирующих радикалов и радиуса микрочастицы. В смеси 0.8%  $C_3H_8$ –8%  $O_2$ –Ar нагрев составил 0.2–3.5 К

на 1 ppm H и 1 мкм радиуса микрочастицы, а в смеси 4%  $H_2$ –2%  $O_2$ –Ar – около 0.25 К на 1 ppm H и 1 мкм в соответствующих температурных диапазонах (см. рис. 1 и 2). Данная величина сопоставима с нагревом микрочастиц в плазме положительного столба тлеющего разряда в неоне при низких давлениях: 20–100 Па за счет тушения возбуждения метастабильных атомов [20]. Несмотря на небольшую величину нагрева  $\Delta T$ , соответствующее ей изменение условий воспламенения может играть весьма существенную роль в водород-содержащих смесях, например в смеси  $H_2$ /воздух [12, 13]. Отметим, что в работе [25] снижение низкотемпературных задержек воспламенения в смеси метан/воздух также было связано авторами с наличием примесных микрочастиц.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как можно видеть из представленных результатов, с увеличением радиуса микрочастицы ее нагрев возрастает, и, следовательно, присутствие микрочастицы большего радиуса может привести к более раннему воспламенению смеси. Наличием в реагирующей смеси микрочастиц различного размера можно объяснить разброс экспериментально наблюдаемых задержек воспламенения.

Следует отметить, что источником ускорения воспламенения в рамках модели является внутренняя энергия нагретого газа, а не микрочасти-

цы. Эффект достигается за счет перераспределения энергии рекомбинации из объема газа на поверхность микрочастицы, что приводит к выигрышу в объемной плотности этой энергии около поверхности микрочастицы.

Поскольку тепловыделение на микрочастице связано с концентрацией водорода вблизи ее поверхности,  $[H]$  является параметром модели. В наших расчетах мы взяли  $[H] = 10\text{--}20$  ppm, однако можно предположить, что эта величина может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от времени, прошедшего с начала реакции. При более низких значениях  $[H]$  вклад рекомбинационного механизма может проявиться на более поздних стадиях, и задержка воспламенения будет соответствовать более низкой температуре  $T_g < T < T_p$ . Заметим, что концентрация легких радикалов  $H$  может существенно возрастать в областях турбулентности.

Отметим также, что мы проанализировали модель разогрева уединенной частицы, однако в случае достижения некоей концентрации примесных микрочастиц возможно проявление их коллективного влияния. В частности, известно явление кластеризации микрочастиц в газовых потоках [26], при котором происходит локальное значительное повышение концентрации микрочастиц в областях турбулентности, в результате которого изменяются условия их теплообмена с окружающим газом, и температура как микрочастиц, так и газа внутри облака микрочастиц будет превышать значения, полученные в данной модели для уединенной микрочастицы. Из процессов, могущих оказать влияние на температуру микрочастиц в реагирующей смеси, но не учтенных в данной модели, следует упомянуть процессы радиационного охлаждения, которые обычно играют роль при низком давлении, например в аэрозольных слоях ионосферы [27, 28], и процессы нагрева с учетом возбужденных частиц, например атомов [29].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью работы было продемонстрировать возможность рекомбинационного повышения температуры микрочастицы на стадии индукции воспламенения. Предложенный рекомбинационный механизм разогрева микрочастицы может быть одной из возможных причин расхождения данных низко- и высокотемпературных измерений задержек воспламенения в смесях водорода (углеводородов) с кислородом, получаемых в ударных трубах и установках быстрого сжатия. Поскольку микрочастицы неконтролируемых примесей мо-

гут окисляться либо вступать в другие реакции (в том числе экзотермические) в исследуемых смесях, в результате которых температура поверхности будет выше температуры газа, рассмотренный механизм может быть не единственной причиной ускорения воспламенения. Более детальное моделирование процесса взаимодействия микрочастицы с реагирующим газом на начальной стадии воспламенения с учетом кинетики наработки радикалов в конкретных смесях может позволить более точно и всесторонне проанализировать рассматриваемое явление.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-01129-23-00).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Griffiths J.F.* Flame and combustion. L.: Routledge, 2019.
2. *Moriarty P., Honnery M.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 12. P. 1616.
3. *Трошин К.Я., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 5. С. 51.
4. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 2. С. 35.
5. *Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Либерман М.А.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. Вып. 1. С. 190.
6. *Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V., Gelfand B.E.* // Combust. and Flame. 2010. V. 157. № 7. P. 1436.
7. *Агафонов Г.Л., Тереза А.М.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
8. *Пенязьков О.Г., Силенков М.А., Шушков С.В.* // Инж.-физ. журн. 2013. Т. 86. № 3. С. 503.
9. *Тропин Д.А., Фёдоров А.В., Пенязьков О.Г., Лещевич В.В.* // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 11.
10. *Schönborn A., Sayad P., Konnov A. A., Klingmann J.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 23. P. 12166.
11. *Urzay J., Kseib N., Davidson D. F., Iaccarino G., Hanson R.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 1. P. 1.
12. *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.
13. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Хомик С.В., Черепанова Т.Т.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 1.
14. *Linteris G.T., Babushok V.I.* // Proc. Combust. Institute. 2009. V. 32. № 2. P. 2535.
15. *Cadman Ph., Thomas G.O., Butler Ph.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5411.
16. *Herzler J., Jerig L., Roth P.* // Combust. Sci. Technol. 2004. V. 176. Issue 10. P. 1627.
17. *Davidson D.F., Herbon J.T., Horning D.C., Hanson R.K.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. № 12. P. 775.

18. *Pang G.A., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Proc. 32d Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 2009. P. 181.
19. *Pustynnik M.Y., Pikalev A.A., Zobnin A.V. et al.* // Contribut. Plasma Phys. 2021. V. 61. № 10. P. e202100126.
20. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 2.
21. *Liu F., Daun K.J., Snelling D.R., Smallwood G.J.* // Appl. Phys. B. 2006. V. 83. P. 355.
22. *Burcat A., Lifshitz A., Sheller K., Skinner G.B.* // Proc. 13th Sympos. (Internat.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 1971. P. 745.
23. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физмалит, 1963.
24. *Mason E.A., Saxena S.C.* // Phys. Fluids. 1958. V. 1. № 5. P. 361.
25. *Leschevich V.V., Martynenko V.V., Penyazkov O.G., Sevrouk K.L., Shabunya S.I.* // Shock Waves. 2016. V. 26. P. 657.
26. *Вараксин А.Ю.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 5. С. 777.
27. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
28. *Голубков Г.В., Арделян Н.В., Бычков В.Л., Космачевский К.В.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 65.
29. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 70.

УДК 544.452

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПАССИВИРОВАННЫХ КОМПАКТОВ ИЗ ПИРОФОРНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА**© 2023 г. М. И. Алымов<sup>1\*</sup>, Б. С. Сеплярский<sup>1</sup>, Р. А. Кочетков<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: alymov@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022;  
после доработки 05.12.2022;  
принята в печать 20.12.2022

Из пиррофорного нанодисперсного порошка железа в перчаточном боксе в атмосфере аргона изготавливали компактные образцы диаметрами 3 и 5 мм, которые помещали в бюксы с притертой крышкой. Порошок железа получали химико-металлургическим методом. Средний размер наночастиц порошка составлял 85 нм. Установлено, что в процессе нахождения бюксов с образцами на воздухе происходила пассивация образцов с сохранением их высокой химической активности, так как при иницировании реакции окисления высокотемпературным источником по образцу запускалась волна горения со скоростью порядка 0.25 мм/с. Выдержка пассивированных образцов диаметром 5 мм в течение 60 мин при температуре 110°C не привела к изменению фазового состава образца. Выдержка при температуре 180°C в течение 30 мин привела к изменению цвета образца и его окислению. Эксперименты с пассивированными образцами диаметром 3 мм показали, что в условиях программируемого нагрева воспламенение образцов происходит при температуре около 100°C. Проведенные исследования позволяют говорить о термостабильности полученных компактных образцов из нанопорошка железа при температуре ниже 100°C, когда не требуется каких-либо особых температурных условий для их безопасного хранения и транспортировки.

*Ключевые слова:* пиррофорные порошки железа, наночастицы, компактные образцы, пассивация, термостабильность.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23080022, **EDN:** HXXUMP

**ВВЕДЕНИЕ**

Порошки большинства переходных металлов, размеры частиц которых <100 нм (далее – нанопорошки), являются пиррофорными, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [1–7]. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют [6–10]. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует их самовозгоранию. Большой цикл работ посвящен получению и особенностям пассивации нанопорошков алюминия [11–13]. Процессы пассивации нанопорошков железа и никеля исследовались в работах [14–17].

Однако существуют ситуации, когда проведение пассивации невозможно или нежелательно, хотя технические операции с нанопорошками и компактными изделиями из них необходимо осуществлять. Поэтому актуальными задачами являются исследование самовоспламенения и само-

разогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков и разработка новых способов получения компактных изделий из них, позволяющих обеспечивать требуемый уровень пожаровзрывобезопасности.

Литературные данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков довольно ограничены. Так, в работах [18, 19] по исследованию зажигания систем с размерами частиц реагентов в диапазоне 40–80 нм показано, что в этих случаях температура и энергия зажигания могут быть значительно ниже, чем в смесях порошков с частицами микроразмера (1–100 мкм).

В работах [20, 21] исследованы особенности распространения пламени по прессовкам из смесей нанопорошков Al/CuO (так называемые супертермиты) в зависимости от их плотности при лазерном иницировании горения. Было установлено, что менее плотные образцы (пористость – 90%) воспламеняются быстрее и скорость распространения пламени в них на порядок выше, чем в бо-



лее плотных образцах (пористость – 50%). Эти результаты, по мнению авторов, указывают на изменение механизма горения с возрастанием плотности компактированного образца от конвективного к диффузионному. Аналогичные измерения, описанные в монографии [22], были проведены с образцами нанопорошков Al/MoO<sub>3</sub>, полученные для этого супертермита результаты качественно те же. В целом тепловая чувствительность в большинстве случаев зависит главным образом от типа материала и способа его изготовления [18, 19, 23].

Цель работы – определение области термической стабильности в воздушной атмосфере компактных образцов из нанопорошков железа после пассивации.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе для экспериментальных исследований процессов воспламенения и пассивации использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом. Главными стадиями синтеза металлического порошка являются осаждение гидроксида металла, сушка и восстановление [15]. Синтез гидроксида железа осуществляли методом гетерофазного взаимодействия твердой соли металла с раствором щелочи. После осаждения гидроксида железа его сначала промывали в воронке Бюхнера до pH 7 и затем сушили на воздухе до пыления. Для получения металлического нанопорошка гидроксид железа восстанавливали в печи в течение 1 ч при 400 °С в потоке водорода в реакторе. Затем реактор извлекали из печи и охлаждали до 20 °С в потоке аргона. Порошки после изготовления хранили в герметичном бьюксе в атмосфере аргона чистотой

99.987%. Удельную поверхность наночастиц железа определяли методом Брунера–Эммета–Теллера. Величина удельной площади поверхности составляет 9 м<sup>2</sup>/г, поэтому в предположении того, что частицы монодисперсные, сферические или псевдосферические, их средний размер равен 85 нм. Внешний вид полученных наночастиц железа по данным электронной микроскопии (с использованием электронного микроскопа Ultra Plus компании Carl Zeiss, Germany) представлен на рис. 1.

Вскрытие сосудов с нанопорошком и последующее прессование образцов проводили в экспериментальной установке, приведенной на рис. 2. Установка позволяет получать компактные изделия даже из пирофорных (непассивированных) порошков, так как все операции с нанопорошками начиная от вскрытия сосудов с ними, взвешивания и прессования проводятся в герметичном боксе, заполненном инертным газом (аргоном) и снабженном шлюзом для смены порошков и образцов.

Концентрацию кислорода в боксе контролировали анализатором АКПМ-1-02. При открытии сосудов с порошком и в процессе прессования образцов концентрация кислорода в боксе не превышала 0.1 об. %. Из нанопорошка железа были получены и исследованы цилиндрические компактные образцы диаметром 3 и 5 мм и плотностью 3.0–3.5 г/см<sup>3</sup>.

Для проверки сохранения пирофорных свойств нанопорошка после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпали в бьюкс с притертой крышкой, который извлекали из бокса одновременно с остальными образцами. После извлечения из бокса открывали и высыпали порошок на воздухе. Порошок расплылся в возду-

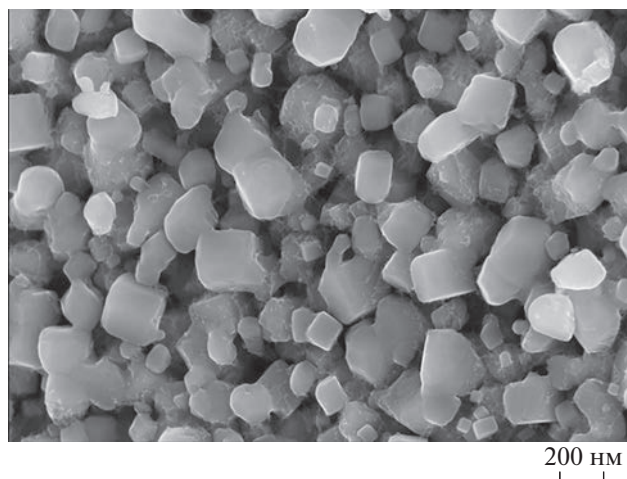
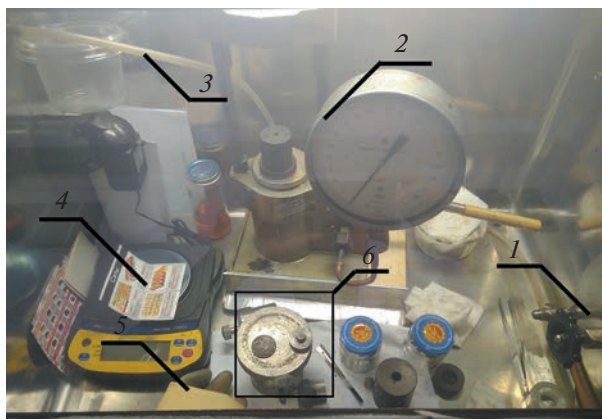


Рис. 1. Изображение СЭМ нанопорошка железа.



**Рис. 2.** Общий вид герметичного бокса с установленным внутри оборудованием для получения компактных образцов из пирофорных нанопорошков железа: 1 – шлюз, 2 – пресс, 3 – выход на анализатор кислорода, 4 – цифровые весы, 5 – перчатки, 6 – набор пресс-форм.

хе, воспламенялся и горел, т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций.

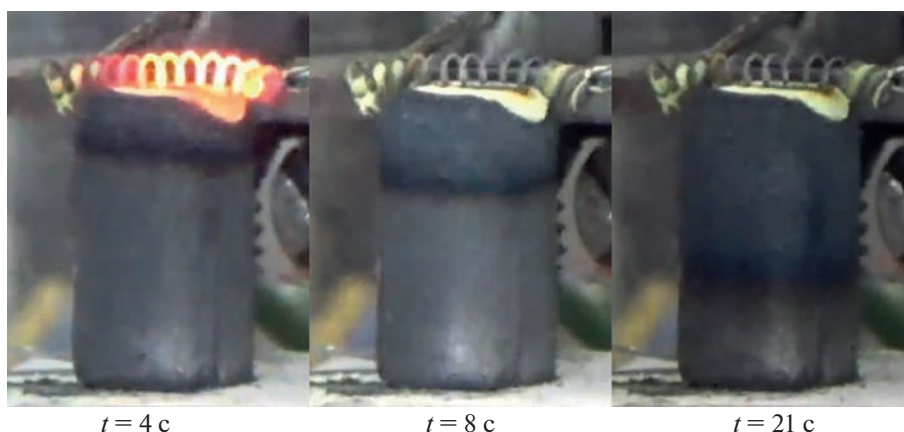
Фазовый состав образцов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического  $\text{Cu}(K_{\alpha})$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20^{\circ} - 80^{\circ}$  с шагом съемки  $0.2^{\circ}$ . Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных PDF-2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

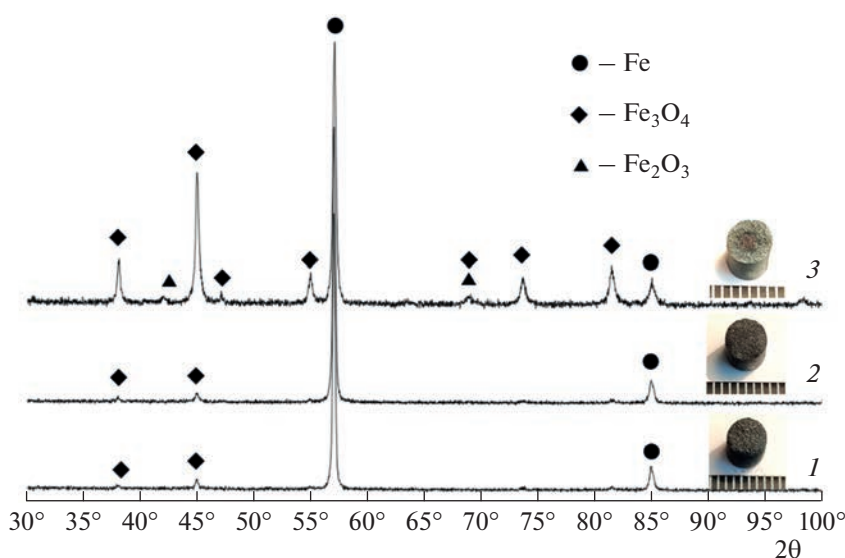
Для учета влияния масштабного фактора и определения температурного интервала, при котором не происходит воспламенение образцов и возможно безопасное обращение с ними, исследовались образцы разных размеров: диаметром 5 мм и высотой 7–8 мм, а также диаметром 3 мм и высотой 2–2.5 мм.

### *Исследование термостабильности образцов диаметром 5 мм*

Пассивация образцов диаметром 5 мм происходила при нахождении закрытых притертыми крышками бюксов с образцами на воздухе в течение 30 мин. Предварительные эксперименты показали, что пассивированные образцы сохранили свою химическую активность и горели после поджига нагретой вольфрамовой спиралью. Этот локальный разогрев приводил к распространению по образцу волны горения: от верхнего торца образца распространяется вниз волна горения приблизительно с постоянной скоростью. Так как в процессе окисления поверхность образца меняла свой цвет, то скорость горения определяли с помощью покадровой обработки данных видеосъемки (см. рис. 3). Типичные значения скорости горения составляют  $V \approx 0.25$  мм/с. Отметим, что образцы, спрессованные из порошка железа с ча-



**Рис. 3.** Кадры видеосъемки поджига и горения пассивированного образца диаметром 5 мм.



**Рис. 4.** Дифрактограммы пассивированных образцов при различных условиях нагрева: 1 – пассивированный образец до помещения в печь, 2 – образец после нахождения в течение 60 мин в печи при 110°C в воздушной атмосфере, 3 – образец после нахождения в течение 30 мин в печи при 180°C в воздушной атмосфере.

стицами микронных размеров, в аналогичных условиях не удалось поджечь.

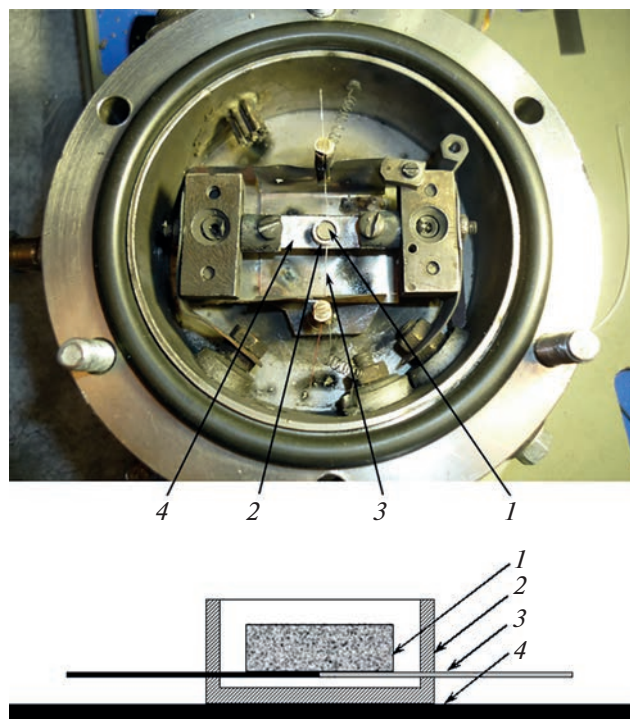
Были проведены исследования по термостабильности на воздухе пассивированных компактных образцов. Для этого два образца диаметром 5 мм с одинаковыми условиями пассивации были выдержаны в печи в воздушной атмосфере: один в течение 60 мин при температуре 110°C, другой – 30 мин при температуре 180°C, после чего был проведен анализ их состава и структуры методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА этих образцов после остывания (дифрактограммы) приведены на рис. 4 (кривые 2, 3). Для сравнения, также приведены данные для пассивированного образца, не подвергавшегося нагреву (рис. 4, кривая 1). Как видно из этого рисунка, нагрев пассивированных образцов при температуре 110°C не привел к изменению их фазового состава. Выдержка при температуре печи 180°C привела к изменению цвета образца и окислению. На дифрактограмме (рис. 4, кривая 3) наблюдается значительное количество оксидных фаз. Проведенные эксперименты позволяют говорить о термостабильности полученных компактных образцов при температуре ниже 100°C, когда не требуется каких-либо особых температурных условий для их безопасного хранения и транспортировки. Как показали результаты экспериментов, термостабильность пассивированных компактных образцов из нанопорошка железа оказалась существенно ниже, чем таких же образцов из нанопорошка

никеля [24, 25]. При нагреве пассивированных образцов из нанопорошка никеля диаметром 5 мм при температуре 180°C каких-либо изменений в фазовом составе образцов не произошло.

#### *Исследование термостабильности образцов диаметром 3 мм*

Экспериментальная установка для исследования тепловой стабильности образцов диаметром 3 мм приведена на рис. 5. Методика проведения экспериментов аналогична описанной в работе [24]. Пассивированный образец вынимали из бюкса и устанавливали в тигель из нитрида бора. Тигель нагревался лентой из графита, через которую пропускался электрический ток. Образец лежал на плоской термопаре, сваренной из вольфрам-рениевых проволок WRe5/20, прокатанных до толщины 30 мкм. Зазоры шириной около 1 мм между тиглем, боковой и нижней поверхностью образца обеспечивали равноступенчатость подвода воздуха к нему.

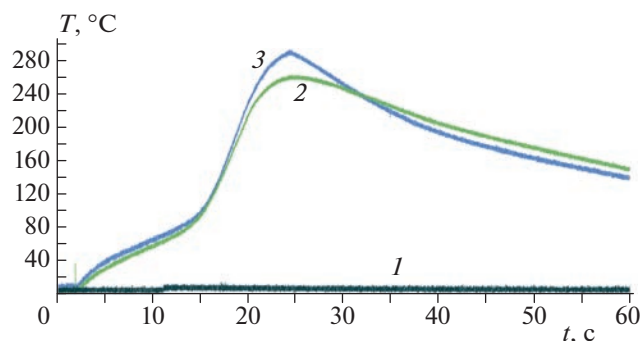
Эксперименты показали, что для пассивации образцов диаметром 3 мм достаточно, чтобы закрытый бюкс с образцом находился на воздухе всего в течение 3 мин. Если отсутствовал внешний нагрев образца, то термопара не фиксировала его саморазогрев (рис. 6, кривая 1). Важно отметить, что в ходе проведения экспериментов образец (рис. 5) “подвешен” на термопаре и не касается стенок тигля.



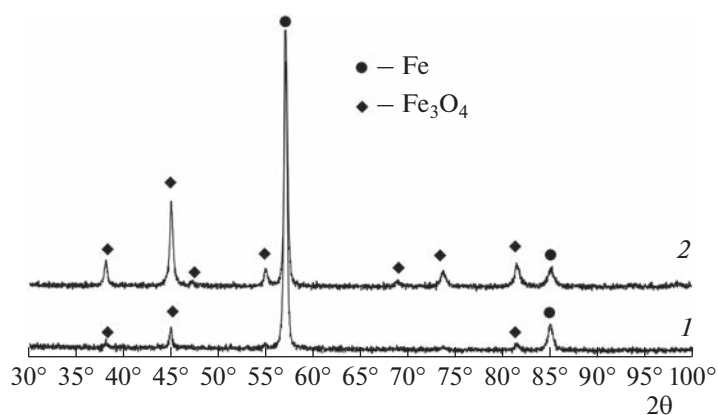
**Рис. 5.** Схема экспериментальной установки для проведения исследований термостабильности образцов диаметром 3 мм: 1 – образец, 2 – тигель из нитрида бора, 3 – термопара, 4 – графитовый нагреватель.

Для выяснения влияния нагрева на тепловыделение от химических реакций окисления были проведены следующие эксперименты. Образец высотой 2.4 мм и диаметром 3 мм, изготовленный по описанной выше методике, помещали в тигель 2 (см. рис. 5) и на всем протяжении эксперимента не вынимали из него и не смещали относительно термопары. Так как даже при минимальной величине тока через графитовый нагреватель не удавалось получить температуру нагрева образцов  $T < 100^\circ\text{C}$ , то во всех экспериментах фиксировалось воспламенение образцов (см. рис. 6, кривые 2, 3).

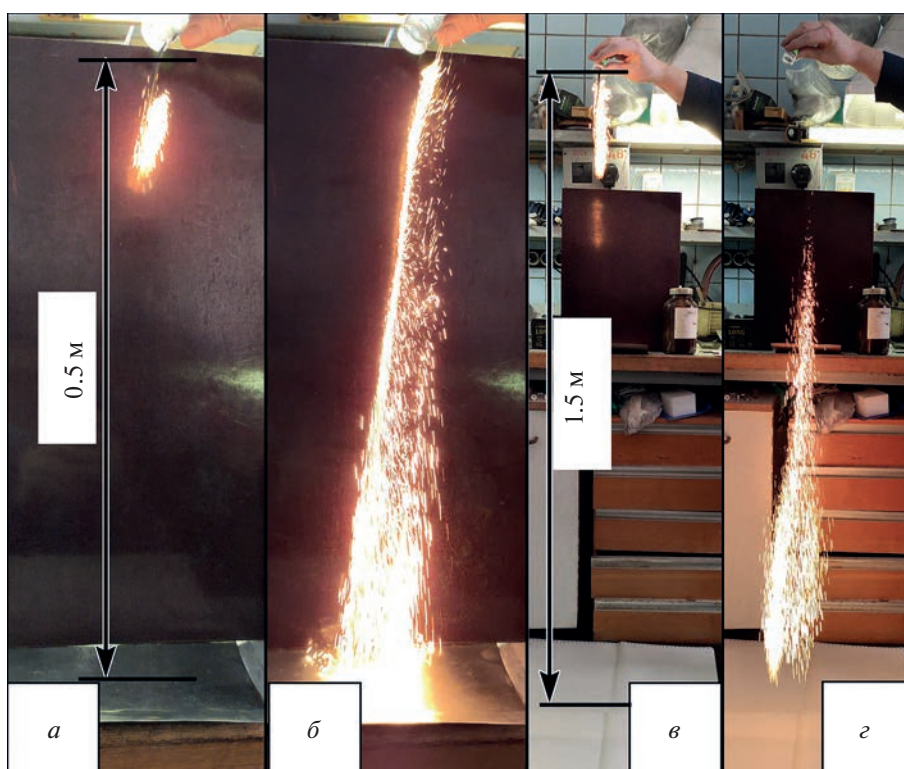
Полученные результаты коррелируют с данными работы [26], где было показано, что если температура саморазогрева превышала отметку в  $100^\circ\text{C}$ , то затем происходило воспламенение образца. Поэтому данную температуру принимали за температуру воспламенения. Нагрев пассивированных образцов из нанопорошка никеля такого же диаметра в этой установке до температур, не превышающих  $250^\circ\text{C}$ , не приводил к его воспламенению [24]. Рентгенофазовый анализ образцов после нагрева, приводящего к их воспламенению, показал, что продукты взаимодействия железа с воздухом состоят из фаз Fe и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (см. рис. 7).



**Рис. 6.** Термограммы пассивированных образцов диаметром 3 мм при различной средней скорости нагрева на начальном участке: 1 – без внешнего нагрева; 2 и 3 – при скорости нагрева 7 град/с.



**Рис. 7.** Дифрактограммы пассивированных образцов диаметром 3 мм при различной средней скорости нагрева на начальном участке: 1 – без внешнего нагрева, 2 – при скорости нагрева 7 град/с.



**Рис. 8.** Кадры видеосъемки процесса воспламенения и горения непассивированного (пирофорного) нанопорошка железа при различной высоте сбрасывания  $H = 0.5$  (а, б) и 1.5 м (в, г).

Напомним, что для проверки сохранения пирофорных свойств нанопорошка после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпалась в бокс с притертой крышкой, который извлекали из бокса одновременно с остальными образцами. Порошок расплылся в воздухе, воспламенялся и горел, т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций (рис. 8а, б). Результаты РФА порошка, взятого с

металлической подложки, на которую он падал (расстояние от бокса до поверхности составляло 0.5 м), показали, что за время падения нанопорошок окислился не полностью (рис. 9, кривая 2). Можно предположить, что не полное окисление нанопорошка железа в воздухе происходит по двум причинам: сильное торможение реакции окисления образовавшимся слоем продукта и малое время падения. Считается, что при контакте с

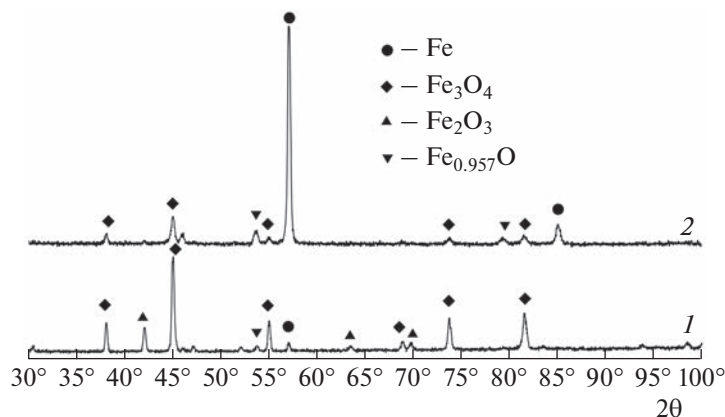


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов горения на воздухе пиррофорного нанопорошка железа при различной высоте сбрасывания  $H$ : 1 – 1.5 м, 2 – 0.5 м.

поверхностью происходят прекращение реакции окисления из-за сильного теплоотвода в поверхность и закалка промежуточных продуктов реакции. Для получения ответа на вопрос о том, какой механизм отвечает за неполное превращение нанопорошка железа, расстояние  $H$  от бюкса до поверхности, на которую высыпался порошок, было увеличено до 1.5 м (рис. 8в, з). Результаты РФА порошка, взятого с поверхности, в этой серии экспериментов приведены на рис. 9 кривая 1. Как видно из этого рисунка, нанопорошок железа окислился практически полностью. Это означает, что причиной его неполного окисления на воздухе при падении с высоты 0.5 м является закалка промежуточных продуктов окисления при падении на металлическую подложку.

## ВЫВОДЫ

1. Проведенные эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы из нанопорошка железа можно безопасно хранить на воздухе без дополнительного окисления в интервале температур до 100 °С.

2. Показано, что при нахождении бюксов с пиррофорными образцами на воздухе возможна пассивация последних. Время, необходимое для пассивации, возрастает с увеличением диаметра образцов.

3. Специально проведенные эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы сохраняют свою химическую активность, например их можно воспламенить вольфрамовой спиралью.

4. Показано, что при окислении нанопорошка железа на воздухе не наблюдается сильного тор-

можения реакции окисления образовавшимся слоем продукта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouillard J., Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. № 1–3. P. 873; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.094>
2. Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 1. P. 39; <https://doi.org/10.1002/prop.200400025>
3. Bhushan B. Springer Handbook of Nanotechnology. 4th ed. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017; <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>
4. Crane R.A., Scott T. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211. P. 112; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
5. Huber D.L. // Small. 2005. V. 1. P. 482; <https://doi.org/10.1002/sml.200500006>
6. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. Nanoparticle technology handbook. Elsevier, 2007.
7. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and wave processes in combustion of solids. Springer Intern. Publ., 2017.
8. Flannery M., Desai T.G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M.A. // J. Nanomater. 2008. V. 2015. P. 185; <https://doi.org/10.1155/2015/682153>
9. Meziari M.J., Bunker C.E., Lu F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 3. P. 703; <https://doi.org/10.1021/am800209m>
10. Nagarajan R., Hatton T.A. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization. ACS Sympos. Ser.; Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 2008.
11. Громов А.А., Строкова Ю.И., Дитц А.А. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 2. С. 77.

12. *Young-Soon Kwon, Gromov A.A., Stroková J.I.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 5558; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.124>
13. *Gromov A.A., Förster-Barth U., Teipel U.* // Powder Technol. 2006. V. 164. P. 111; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.03.003>
14. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 452; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.09.030>
15. *Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б.* // Неорганические материалы. 2017. № 9. С. 929.
16. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 482; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.09.017>
17. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 631; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.032>
18. *Dong S., Cheng H., Yang H., Hou P., Zou G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11023; <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/421>
19. *Hunt E.M., Pantoya M.L.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. 034909; <https://doi.org/10.1063/1.1990265>
20. *Saceleanu F., Idir M., Chaumeix N., Wen J.Z.* // Front. Chem. 2018. V. 6; <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00465>
21. *Моногаров Г.А., Мееров Д.Б., Фролов Ю.В., Пивкина А.Н.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 40; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080119>
22. *Gromov A.A., Teipel U.* Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014; <https://doi.org/10.1002/9783527680696>
23. *Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060157>
24. *Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др.* // Письма о материалах. 2021. Т. 11. № 1. С. 39; <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-1-39-44>
25. *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>
26. *Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др.* // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 79; <https://doi.org/10.15372/FGV20210307>