

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.124.127

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ СИНТЕЗ-ГАЗА ЗА ОТРАЖЕННЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

© 2022 г. В. Н. Смирнов^{1*}, Г. А. Шубин¹, А. В. Арутюнов¹, П. А. Власов¹,
А. А. Захаров¹, В. С. Арутюнов¹

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

*E-mail: vns1951@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022;
после доработки 17.05.2022;
принята в печать 20.05.2022

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

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

DOI: 10.31857/S0207401X22110115

1. ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

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

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

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

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

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

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

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

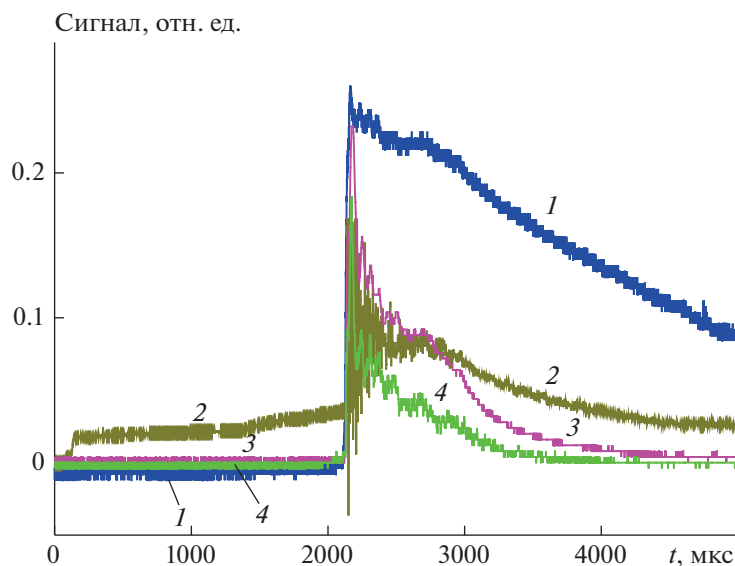


Рис. 1. Осциллограммы: 1 – давления, 2 – ИК-излучения CO_2 ($\lambda = (4.35 \pm 0.07)$ мкм), 3 – свечения электронно-возбужденных CO_2^* (образуется в реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2^*$), 4 – OH^* (образуется в реакции $\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}^*$), записанные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

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

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

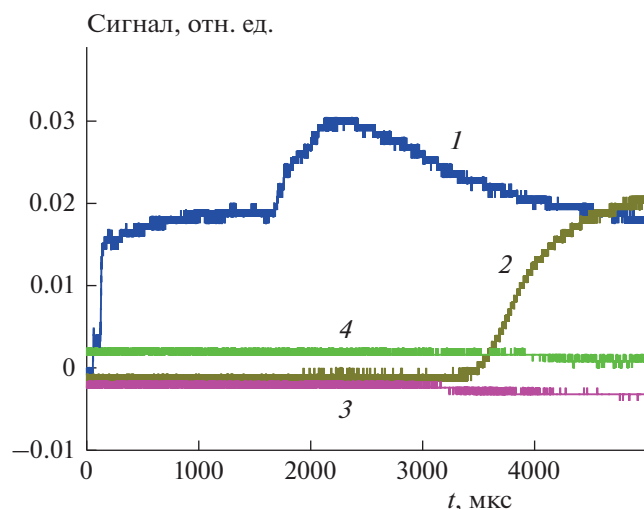


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при температуре $T_5 = 793$ К и давлении $P_5 = 0.78$ атм.

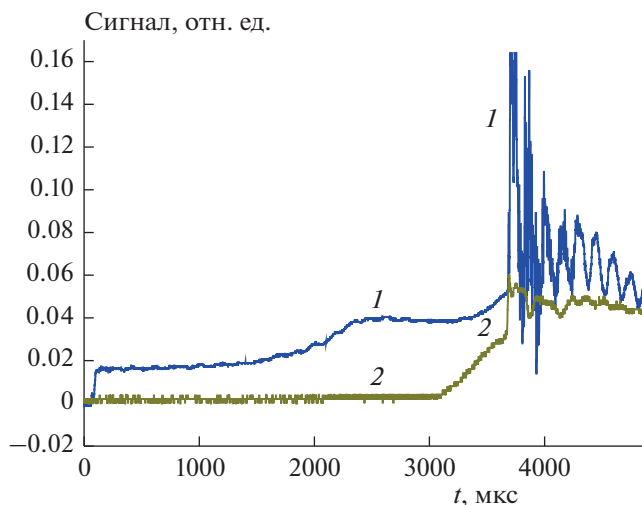


Рис. 3. Осциллограммы давления (1) и ИК-излучения (2) CO_2 ($\lambda = (4.35 \pm 0.07)$ мкм), записанные во время воспламенения смеси $7.5\% \text{H}_2 + 22.5\% \text{CO} + 15\% \text{O}_2 + \text{Ar}$ за отраженной ударной волной при температуре $T_5 = 763$ К и давлении $P_5 = 0.8$ атм.

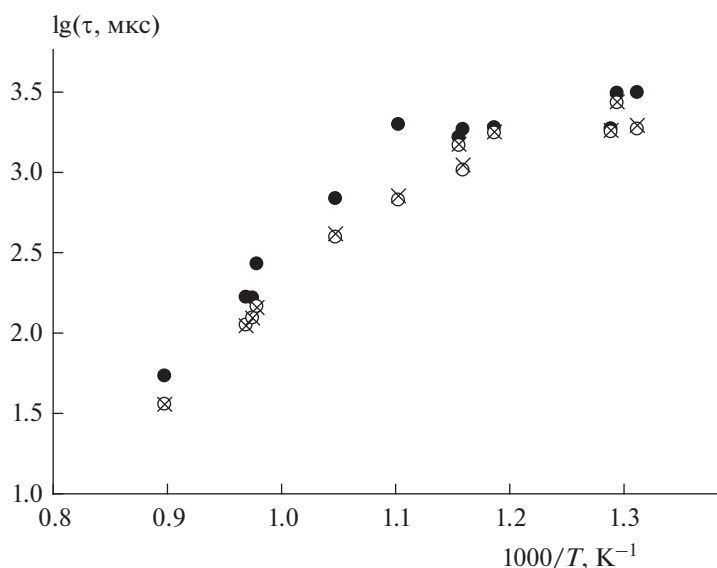


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментальных (●) и расчетных (○, ×) задержек воспламенения для смеси 30% H_2 + 15% O_2 + Ar. Расчеты проводились по механизму NUIG1.1 (○) и механизму Керомнеса, модифицированному в настоящей работе (×).

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

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

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

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

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

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

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

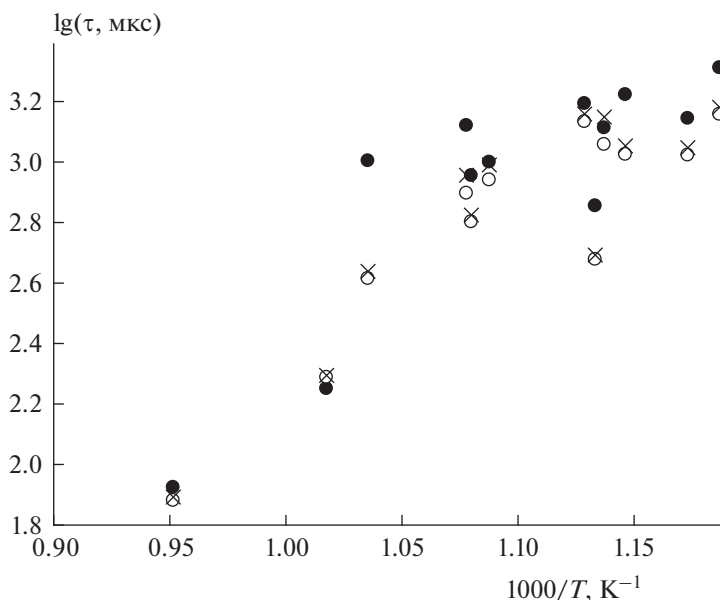


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для смеси 22.5% H_2 + 7.5% CO + 15% O_2 + Ar .

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

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

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

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

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

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

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

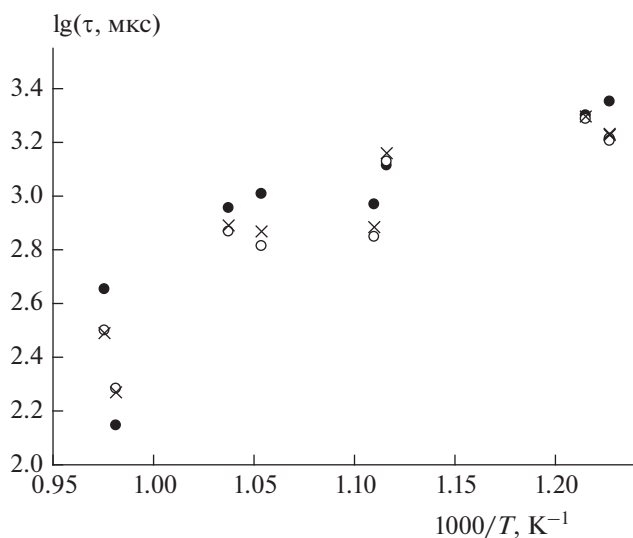


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, но для смеси 15% H_2 + 15% CO + 15% O_2 + Ar .

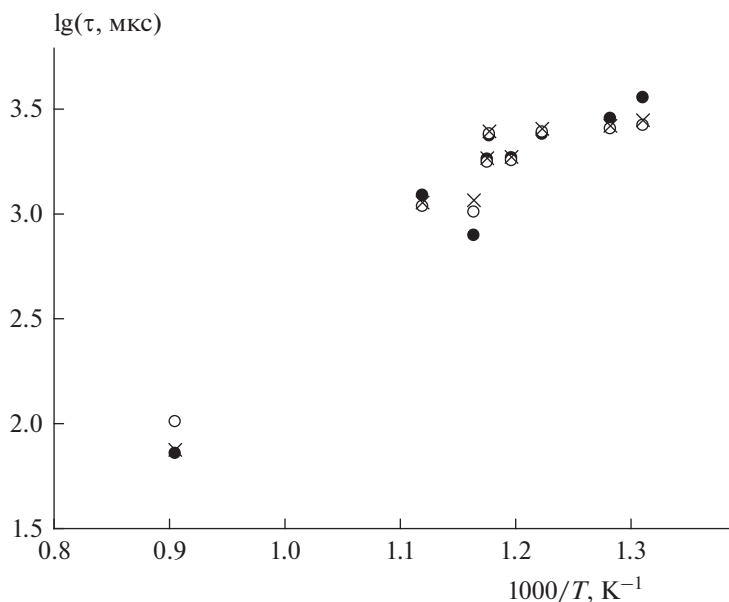


Рис. 7. То же, что и на рис. 4, но для смеси 7.5% H₂ + 22.5% CO + 15% O₂ + Ar.

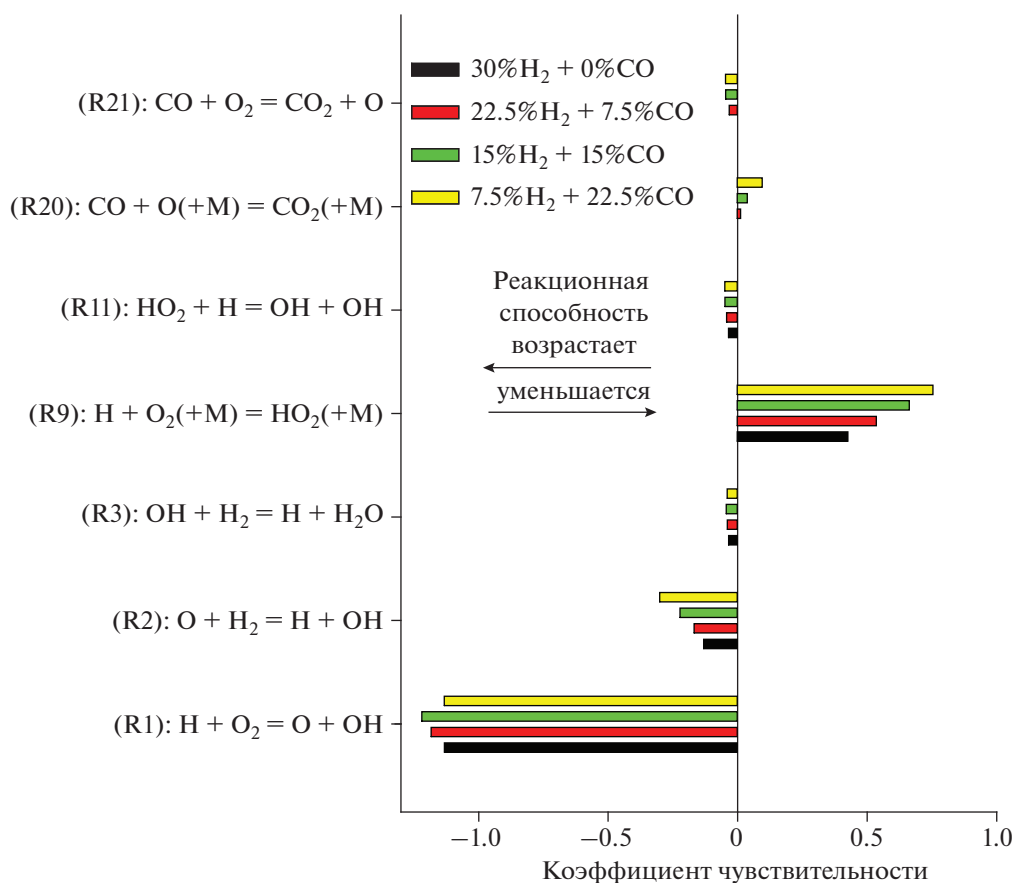


Рис. 8. Коэффициенты чувствительности задержки самовоспламенения к реакциям, оказывающим наиболее существенное влияние при $T = 1000$ K для смесей, исследованных в данной работе. Рост давления (в атм) до момента воспламенения для всех смесей задавался выражением (1): $P(t) = 1.13 + 118.9t + 37435t^2$.

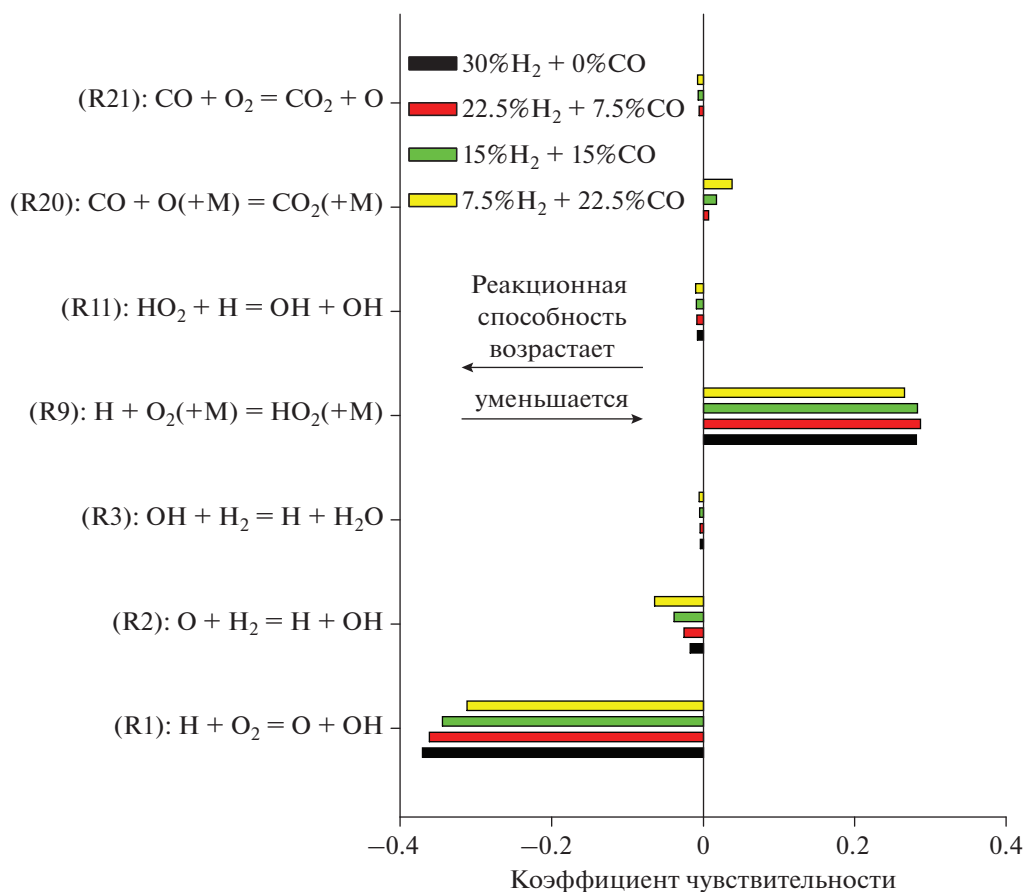
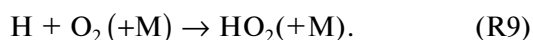


Рис. 9. Коэффициенты чувствительности задержки самовоспламенения к реакциям, оказывающим наиболее существенное влияние при $T = 775$ К для смесей, исследованных в данной работе. Рост давления (в атм) до момента воспламенения для всех смесей задавался выражением (1): $P(t) = 0.68 + 148.9t + 137435t^2$.

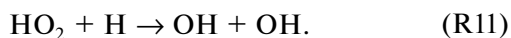
$H + O_2 \rightarrow O + OH$ (R1)
и обрыва цепи –



Следующей по значимости является реакция продолжения цепи

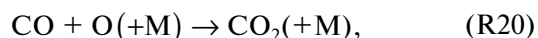


При высоких температурах процесс также определяется реакциями разветвления и обрыва цепи, однако вклад реакции (R9) обрыва цепи уменьшается. Стоит отметить, что с повышением температуры значительно возрастают вклады реакций продолжения цепи:



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

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



являющейся ингибирующим фактором для всего процесса.

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

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

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

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

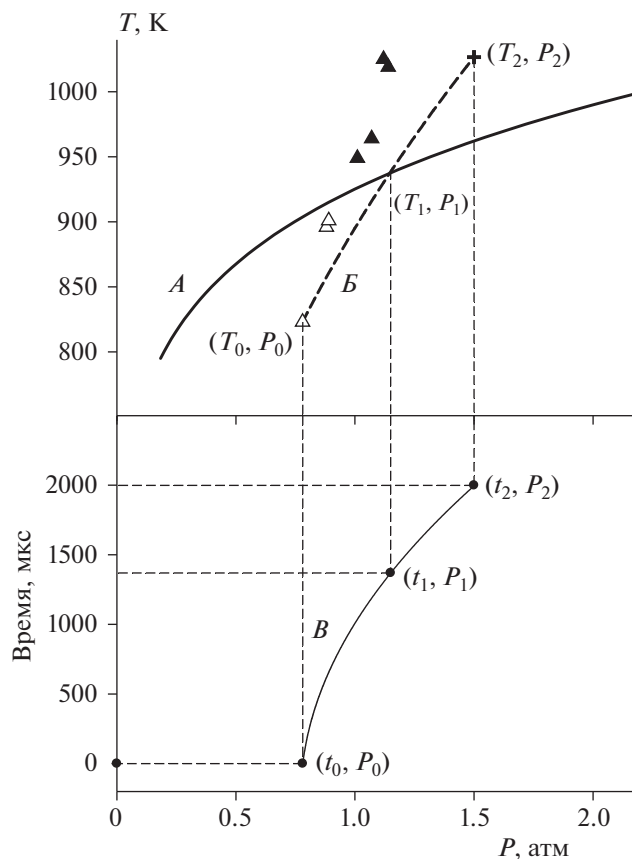


Рис. 10. Начальные параметры экспериментов (T_0, P_0) по задержкам воспламенения за отраженной ударной волной для смеси 15% $\text{H}_2 + 15\% \text{CO} + 15\% \text{O}_2 + \text{Ag}$ и их эволюция со временем: *A* – классический второй предел воспламенения (выражение (2)), *B* – кривая адиабатического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

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

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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