# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 621.762

# ИЗУЧЕНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД-ВОЗДУХ И ВОДОРОД-МЕТАН-ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНОГО СЕНСОРА И СКОРОСТНОЙ ЦВЕТНОЙ КИНОСЪЕМКИ

© 2019 г. Н. М. Рубцов<sup>1</sup>\*, А. Н. Виноградов<sup>2</sup>, А. П. Калинин<sup>3</sup>, А. И. Родионов<sup>4</sup>, И. Д. Родионов<sup>4</sup>, К. Я. Трошин<sup>4</sup>, Г. И. Цветков<sup>1</sup>, В. И. Черныш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Москва, Россия <sup>2</sup>ЗАО "Научно-технический центр "Реагент", Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия \*E-mail: nmrubtss@mail.ru

> Поступила в редакцию 05.09.2018; после доработки 05.09.2018; принята в печать 20.09.2018

Установлено, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух в присутствии металлического палладия (70 °C, 1 атм) на ~200 °C меньше, чем над поверхностью платины (260 °C, 1 атм). Кроме того, Pd инициирует воспламенение смесей (30–60%  $H_2$  + 70–40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух при температурах до 350 °C, а Pt-фольга не инициирует горение этих смесей вплоть до 450 °C. Эффективная энергия активации воспламенения над Pd оценена как ~3.5 ккал/моль. С помощью гиперспектрального сенсора установлено, что в присутствии лейкосапфира система эмиссионных полос  $H_2O^*$  в области 570–650 нм отсутствует и дано возможное объяснение этого явления. Предложено объяснение возникновения дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в области 900–970 нм.

*Ключевые слова:* горение, смесь водород-воздух, смесь водород-метан-воздух, палладий, скоростная цветная киносъемка, гиперспектрометр.

DOI: 10.1134/S0207401X19040101

## введение

Как хорошо известно [1], при использовании в качестве катализатора нагретой платиновой проволоки происходит экзотермическая реакция окисления метана кислородом в темновой реакции. Этот эффект вызывает большой интерес к изучению процессов каталитического окисления и их механизмов в связи с широкими перспективами применения этой технологии в промышленности. Так, в частности, эта технология может быть очень перспективна в системах производства электроэнергии [2-4] для уменьшения выбросов метана в шахтах [5] и при использовании катализаторов в транспорте для уменьшения вредных выбросов в атмосферу [6]. Также, большой интерес представляет использование катализаторов на основе благородных металлов для дожигания водорода на АЭС [7].

Процесс окисления метана на благородных металлах в настоящее время недостаточно изучен [8, 9], даже природа активной поверхности в целом неизвестна. В случае палладия окисление может происходить на самом металле, на поверхности оксида PdO или даже на поверхности, частично покрытой сорбированным кислородом, причем одновременно. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [10, 11], чем меньше размер кристаллитов палладия, тем с большей вероятностью они существуют в оксидной форме. Отметим, что в результате определенной степени преврашения реагента может выделиться значительное количество тепла. Таким образом, стабильность катализатора при высоких рабочих температурах должна быть известна [2]. Отметим также, что благородные металлы образуют оксиды, которые в зависимости от их реакционной способности определяют скорость и механизм каталитического процесса; это заметно усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd легко переходит в PdO при температуре ниже чем 800 °C, однако  $PtO_2$  разлагается при температуре выше 520 °C. Из-за бо́льшей стабильности PdO по сравнению с  $PtO_2$  в случае Pd-катализатора активной фазой является, скорее всего, PdO, в то время как в случае Pt-катализатора активной фазой является Pt.

Активность PdO выше, чем Pt; это обеспечивает более высокие степени превращения при использовании PdO. Контроль наличия PdO в газовой фазе, необходимый для установления механизма катализа, осложнен тем, что спектроскопические данные о PdO разрознены и противоречивы [12– 15]. Таким образом, появление и участие химически активной поверхности в газовом горении значительно усложняют понимание процесса из-за возникновения не только новых управляющих параметров, но и сложностей при регистрации молекул или частиц катализатора.

В настоящее время все большее распространение приобретают дистанционные методы изучения различных процессов. В частности, гиперспектрометр является прибором, который позволяет осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и излученного света с получением его спектра в широком диапазоне длин волн [16, 17].

Гиперспектральными называют измерения в диапазоне от нескольких сотен до тысячи спектральных каналов, а гиперспектрометром – прибор, осуществляющий одновременно измерение спектральной и пространственных координат. Наиболее распространенными на сегодняшний день являются гиперспектрометры, которые в один момент времени регистрируют узкую полосу излучающей, отражающей или рассеивающей излучение поверхности (так называемые "push broom" системы). Регистрация проводится двухмерной матрицей, по одной координате которой фиксируется пространственная координата х (вдоль узкой полосы регистрируемой поверхности), а по другой – спектральная. Как правило, третья координата, у, образуется вследствие движения гиперспектрометра каким-либо носителем (самолетом, вертолетом, автомашиной, спутником), или же это движение осуществляется с помощью поворотного устройства.

Основным понятием гиперспектральной съемки является "гиперкуб". Так называют множество данных, образованных значениями интенсивности излучения, отраженного от исследуемой двумерной поверхности, разбитой условно на элементы изображения – пикселы излученного светового сигнала. Кроме двух стандартных координат *x* и *y* добавляются спектральная координата и интенсивность спектральной линии, что обеспечивает 4D-размерность пространства данных. Если же гиперспектрометр неподвижен, то так как съем данных с его регистрирующего устройства происходит кадрами, накапливаемыми на последнем за определенное время, то в этом случае вместо координаты у появляется координата t – время, т.е. имеется возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе поверхности. То есть 4D-размерность образуется координатой x, спектральной координатой — длиной волны λ, интенсивностью спектральной линии I и временем t. В работе [18] была продемонстрирована возможность изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования. В качестве метода дистанционного изучения различных процессов используется также скоростная киносъемка. В работах [19, 20] применялся метод скоростной цветной фотосъемки для изучения инициированного искрой воспламенения водородовоздушных и пентановоздушных смесей. Этот метод позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру.

Цель настоящей работы — выявление закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим Pd, в том числе и с использованием оптико-электронного комплекса на основе гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 и диаметром 12 см, оборудованном тангенциальным газовым входом, разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одном из покрытий. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. На этом рисунке на оптическом окне 11 указана линия, по которой проводилась спектральная 3Dсъемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. Кругом с меньшим диаметром на рис. 1а отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор. В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (рис. 1), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним диаметром 11 см.

Точность измерений температуры составляла 0.3 град. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в послед-

нем возникает газовый вихрь, приводящий к сокрашению времени установления однородного температурного распределения. Давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика "Карат-ДИ", сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Проволоку из Pd (в ряде опытов – Pt-проволоку) длиной 80 и диаметром 0.3 мм в виде спирали помещали в реактор. Эту проволоку использовали для инициирования воспламенения горючей смеси, а также подключали в качестве плеча моста Уитстона, что позволяло контролировать ее температуру. Перед каждым опытом реактор откачивали до 0.1 Торр. Общее давление в реакторе и давление в буферном объеме контролировали манометром. Использовали химически чистые газы и Pd чистотой 99.85 вес.%.

Регистрация воспламенения и распространения фронта пламени (ФП) осуществлялась через оптическое окно гиперспектрометрами и цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 1200 с<sup>-1</sup> при разрешении 336 × 96 пикселей, 600 с<sup>-1</sup> при разрешении 432 × 192 пикселей или 300 с<sup>-1</sup> при разрешении 512 × 384 пикселей) или камерой PHANTOM (частота кадров – 4000 с<sup>-1</sup> при разрешении 1300 × 800 пикселей). Полученные данные записывались в память компьютера, и затем проводилась их обработка. Использовали гиперспектрометры как видимого и ближнего инфракрасного диапазона 400–970 нм (например, ВИД-ИКЗ [5]), так и гиперспектрометр БИК в диапазоне длин волн 970–1700 нм.

Оптическая схема гиперспектрометра ВИД-ИКЗ показана на рис. 2а. Он состоит из входного объектива 1, щелевой диафрагмы 2, коллимирующего объектива 3, спектроделителя 4, проекционного объектива 5. Щелевая диафрагма шириной 30 мкм формирует поле зрения на исследуемом объекте с расстояния 3 м размерами  $\Delta X = 420$  мм и  $\Delta Y = 1.3$  мм. На диспергирующем элементе 4 (в данном случае – призме) происходит разложение изображения в спектр, которое затем проецируется объективом 5 на фотоприемную матрицу 6. Схема гиперспектрометра БИК показана на рис. 26. Она состоит из входного объектива 1, щелевой диафрагмы 2, коллимирующего объектива 3, который, в свою очередь, разбит на две части, 4 и 5, для уменьшения габаритов сенсора, соединенные зеркалом 6. В качестве диспергирующего элемента используется дифракционная решетка 7, далее расположены проекционный объектив 8 и фотоприемная матрица 9. Оптическая система гиперспектрометра формирует на фотоприемной матрице изображение, по одной оси которого отложена координата Х узкой полосы исследуемого объекта, по другой длина волны λ излучения, а величина заряда, накапливаемого внутри каждого элемента матрицы



Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки, вид с торца (*a*) и вид сбоку (*б*); 1 – реактор, 2 – электромагнитный клапан, 3 – буферный объем, 4 – баллон с газовой смесью, 5 – гиперспектрометр, 6 – цифровая видеокамера, 7 – поворотное зеркало, 8 – внутренняя асбестовая изоляция, 9 – нагреватель, 10 – внешняя асбестовая изоляция, 11 – оптическое окно, 12 – датчик давления, 13 – АЦП-преобразователь и компьютер для снятия показаний термопары, 15 – алюминиевое кольцо для предотвращения циркуляции газа, 16 – Pd-спираль, 17 – мост Уитстона.

(пиксела), прямо пропорциональна спектральной плотности излучения на данной длине волны.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. За приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (1) и температуры (2), значение которой получены путем измерения изменения сопротивления Pd-проволоки, при воспламенении смеси 40% H<sub>2</sub> + воздух при в 128 °C. Как видно из рис. За, общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение проис-



**Рис. 2.** Оптические схемы гиперспектрометров ВИД-ИКЗ (*a*) и БИК (*б*).

ходит после завершения напуска газа. Поскольку платиновая проволока не прогревается однородно за счет теплоотвода в местах пайки, то зависимость сопротивления от времени несколько более инерционна по сравнению с кривой изменения давления. Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует сопротивлению в момент воспламенения.

Калибровку по температуре проводили, изменяя температуру реактора. Однако температура, измеренная посредством Pd-проволоки, является нижней границей реальной температуры очага воспламенения [21]. Основной результат эксперимента состоит в том, что температура реактора при воспламенении смеси 40% H<sub>2</sub> + воздух над Pd (108 °С, 1 атм) по крайней мере на ~160 °С меньше, чем над поверхностью Pt (260 °C, 1 атм, 40% Н<sub>2</sub> + воздух) [21]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd-проволоке (360 °C, рис. 3*a*), недостаточен для термического инициирования воспламенения смеси 40% Н<sub>2</sub> + воздух [21]. Таким образом, вклад поверхностных каталитических реакций в прямое инициирование горения водорода над палладием, в отличие от платины, весьма заметен. Напомним, что роль каталитических процессов на Pt-поверхности заключается лишь в разогреве поверхности до температуры воспламенения; роль эмиссии активных центров с поверхности незначительна.

Пространственное развитие воспламенения и распространения пламени в смесях 40%  $H_2$  + воздух и (80%  $H_2$  + 20%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух было исследовано над Pd-проволокой (рис. 3*б*, *в*). Точно так же, как в случае Pt, Pd раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности Pd. Видно, что в присутствии Pd-проволоки ячеистая структура фронта пламени не наблюдается в отличие от результатов, полученных на поверхности Pt [22]. Это происходит из-за большей стабильности PdO по сравнению с оксидом платины PtO<sub>2</sub>, который распадается уже при 500 °C и является очень нестабильным соединением [22].

Чтобы выявить вклад поверхностных реакций, которые ответственны за нагревание Pd-проволоки, была экспериментально определена температурная зависимость концентрации водорода на пределе воспламенения. Пределы воспламенения стехиометрических смесей 6–40% H<sub>2</sub> + воздух (крестики) и (20–60% H<sub>2</sub> + 80–40% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + + воздух (кружки) представлены на рис. 4*a*.

Как видно, Pd-проволока поджигает смесь 40%  $H_2$  + воздух в реакторе, который нагрет только до 70 °C. Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt-проволокой требует нагревания до 260 °C [21]. Кроме того, как видно из этого рисунка, минимальная концентрация  $H_2$  на пределе составляет приблизительно 5%, что очень близко к концентрационному пределу воспламенения  $H_2$  при атмосферном давлении в случае инициирования искрой [23, 24]. Это означает, что CH<sub>4</sub> в смесях  $H_2$ -CH<sub>4</sub>-воздух реагирует только в газовой фазе, а не на поверхности Pd. Отметим также, что

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 38 № 4 2019



**Рис.** 3. *а* – Одновременная регистрация изменения давления и средней температуры Pd-спирали при инициировании палладием воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух;  $T_0 = 128$  °C,  $P_0 = 1.08$  атм;  $\delta$  – последовательность видеокадров инициированного воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух;  $T_0 = 120$  °C,  $P_0 = 1.25$  атм, скорость съемки – 4000 кадров/с;  $\beta$  – последовательность видеокадров инициированного воспламенения стехиометрической смеси (80%  $H_2$  + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух;  $T_0 = 190$  °C,  $P_0 = 1.17$  атм, скорость съемки – 600 кадров/с.

Рt-проволока того же самого размера при температурах реактора до 450 °C не зажигает ни одну из смесей (20-60%  $H_2$  + 80-40% CH<sub>4</sub>) <sub>стехиом</sub> + воздух.

Наоборот, Pd-проволока зажигает смеси (20– 60%  $H_2$  + 80–40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух (кружки на рис. 4*a*). Однако смесь (20%  $H_2$  + 80%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + + воздух при температурах до 450 °C зажечь Pd-проволокой не удалось, вероятно, потому что концентрация  $H_2$  в смеси (2.2%) оказалась ниже концентрационного предела воспламенения водорода [23, 24].

Зависимость доли  $H_2$  в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса представлена на рис. 46. Как видно из этого рисунка, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции равен 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета Statistica 9 программы (Statsoft).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 38 № 4 2019

Из рис. 4б видно, что зависимость для смесей  $H_2-CH_4$ -воздух определяется только долей  $H_2$  в смеси. Мы ограничились 40%-ным содержанием  $H_2$  в смеси, потому что после дальнейшего его увеличения реакция окисления водорода замедляется [24]. По этой причине величина эффективной энергии активации, полученной ниже, является только оценкой.

Рассмотрим природу полученной зависимости. Для стехиометрической смеси  $2H_2 + O_2$  нижний предел воспламенения при низких давлениях  $2k_2 [O_2]_{lim} = k_4$ , т.е.  $[O_2]_{lim} = (1/2) [H_2]_{lim} = k_4/k_2$ , где  $k_4$  — константа скорости гетерогенного обрыва (слабо зависящая от температуры) и  $k_2$  — константа скорости разветвления. Таким образом, мы получаем зависимость Аррениуса  $ln[H_2]_{lim}$  от 1/T с положительным наклоном. Очевидно, гетерогенная природа процесса в присутствии Pd заметно усложняет анализ. Однако можно предположить,



**Рис. 4.** а – Экспериментальная зависимость температуры воспламенения на концентрационном пределе от содержания водорода в смеси;  $\delta$  – та же зависимость в аррениусовых координатах.

что в каталитическом окислении  $H_2$  скорость реакции зависит главным образом от концентрации  $H_2$ , которая может быть выражена для стационарного состояния как отношение некоторых двух эффективных констант [25].

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет  $E = (3.5 \pm 1)$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [25]. Отметим, что величина эф-

фективной энергии активации близка к энергии активации адсорбции-десорбции водорода на Pd [26]. Однако, чтобы обеспечить воспламенение. должен произойти цикл реакций, в которых происходит разветвление [24]. Активированная (E == 16.7 ккал/моль [24]) гомогенная реакция разветвления  $H + O_2 \rightarrow O + OH$  является самой медленной элементарной реакцией цикла. Поэтому энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость полного процесса, как это происходит в экспериментах с металлической Pt [21]. Это означает, что в случае Pd разветвление может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к ~3.5 ккал/моль. Полученная оценка величины Е наряду с результатами, представленными на рис. 4, может использоваться в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей Н<sub>2</sub>-СН<sub>4</sub>-воздух в присутствии металлического палладия.

Из рис. 36. в видно, что при инициировании Pd-проволокой горение сопровождается неоднородным свечением внутри зоны свечения продуктов реакции как для водородной, так и водородометановой смеси; при этом для последней смеси указанное свечение распространяется независимо от сферического фронта пламени. Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На рис. 5а приведены спектры излучения пламени водорода и смеси 40%  $H_2$  + воздух, на рис. 56 – смеси (80%  $H_2$  + + 20% СН<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух в диапазоне длин волн 500-1000 нм, а на рис. 5в - спектр излучения смеси 40% Н<sub>2</sub> + воздух в диапазоне длин волн 900-1700 нм, зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (линия на оптическом стекле, рис. 1а). Спектры излучения горения смеси 40% Н<sub>2</sub> + воздух в этой спектральной области качественно не отличаются от спектров горения смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + + воздух. С увеличением номера спектра время растет.

Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов OH( $A^2\Sigma - X^2\Pi$ ) в ультрафиолетовой области при 306 нм. В работе [24] приведен спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + + 10% CO<sub>2</sub>. В этом спектре наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламенам [24], и полосы паров воды в интервале 900–970 нм [27, 28]. В ИК-спектре наблюдаются широкие полосы паров воды в интервале длин волн  $\lambda = 1300-1600$  нм. Около 1400 нм регистрируется относительно узкая полоса радикала OH\* [29].



**Рис. 5.** *а* – Спектр излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух, гиперспектрометр ВИД-ИК-3 (30 кадров/с); *б* – зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси (80%  $H_2$  + 20%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух от последовательных моментов времени, указанных цифрами у кривых; гиперспектрометр ВИД-ИК-3, (300 кадров/с); *в* – зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух от последовательных моментов времени; гиперспектрометр БИК (300 кадров/с). Спектры излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух в этой спектральной области качественно не различаются.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 38 № 4 2019

Следует отметить, что спектры, приведенные в работе [28] и в настоящей работе (рис. 5*a*,  $\delta$ ), регистрировались в одном и том же реакторе с помощью одного и того же гиперспектрометра. Из рис. 5*a*,  $\delta$  видно, что основными особенностями спектров пламени в диапазоне длин волн 500–1000 нм смеси 40% H<sub>2</sub> + воздух, инициированных палладием, по сравнению со спектрами, инициированными платиновой проволокой и искровым разрядом (см. рис. 13*a* в работе [28]), являются:

а) отсутствие системы эмиссионных полос в области 570—650 нм, отнесенных в работе [30] к  $H_2O^*$  (звездочка — означает возбужденное состояние). Это может быть связано с тем обстоятельством, что в представленной работе использовали оптическое окно из лейкосапфира, а не кварца, как в [28]. Лейкосапфир в отличие от кварца не содержит активные поверхностные ОН-группы. Таким образом, возникновение полос воды в области 570—650 нм может быть обусловлено адсорболюминесценцией воды на кварце; на лейкосапфире такой процесс невозможен;

б) повышенная интенсивность полос воды в области 900–970 нм по сравнению с интенсивностями линий щелочных металлов. Это указывает на возникновение дополнительного источника возбужденных молекул  $H_2O$ . Ранее мы показали [31], что каталитическая активность поверхности палладия в реакции горения водорода выше, чем поверхности платины, а именно, наряду с инициированием газового горения имеет место быстрая каталитическая реакция окисления водорода на горячей поверхности Pd. Именно эта реакция может приводить к образованию дополнительного количества возбужденных молекул воды.

## выводы

1. Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  + воздух над металлическим Pd (70 °C, 1 атм) на ~200 °C меньше, чем над поверхностью Pt (260 °C, 1 атм). Кроме того, Pd-проволока инициирует воспламенение смесей (30–60%  $H_2$  + 70–40%  $CH_4$ )<sub>стехном</sub> + воздух; Pt-проволока того же размера не может зажечь эти смеси при температурах реактора до 450 °C. Это означает, что Pd-проволока более эффективно влияет на инициацию воспламенения, чем Pt-проволока.

2. Было показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении в присутствии Pd-проволоки не наблюдается в отличие от результатов, полученных на поверхности Pt. Поэтому Pd больше подходит для водородных рекомбинаторов в АЭС, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе по сравнению с Pt. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценено как (3.5  $\pm$  1) ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на поверхности Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Установлено, что в присутствии лейкосапфира система эмиссионных полос  $H_2O^*$  в области 570—650 нм отсутствует, и дано возможное объяснение этого явления. Предложено объяснение возникновения дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в области 900—970 нм.

В части проведения экспериментов по изучению горения смесей водород-воздух и водородметан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках государственных заказов № АААА-А17-117040610346-5 и АААА-А17-117021310376-4, в части обработки результатов экспериментов – в рамках государственных заказов № АААА-А19-119010990034-5 и АААА-А17-117011910011-09.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Davy H. // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 1817.
  V. 107. P. 77.
- 2. *Lee J.H., Trimm D.* // Fuel Process. Technol. 1995. V. 42. P. 339.
- Deutschmann O., Maier L.I., Riedel U. et al. // Catal. Today. 2000. V. 59. P. 141.
- Lyubovsky M., Karim H., Menacherry P. et al. // Ibid. 2003. V. 83. P. 183.
- 5. Salomons S., Hayes R.E., Poirier M. et al. // Ibid. P. 59.
- Lampert J.K., Kazia M.S., Farrauto R.J. // Appl. Catal., B. 1997. V. 14. P. 211.
- 7. IAEA SAFETY STANDARDS SERIES. Design of Reactor Containment Systems for Nuclear Power Plants SAFETY GUIDE No. NS-G-1.10, 2004.
- 8. Frennet A. // Cat. Rev. Sci. Eng. 1974. V. 10. P. 37.
- 9. Cullis C.F., Willatt B.M. // J. Catal. 1983. V. 83. P. 267.
- 10. Hicks R.F., Qi H., Young M.L., R.G. // Ibid. 1990. V. 122. P. 280.
- 11. Hayes R.E., Kolaczkowskii S., Lib P. et al. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 4815.
- 12. *Choudhury S., Sasikala R., Saxena V. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 12090.
- Nilsson P.O., Shivaraman M.S. // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1979. V. 12. P. 1423.
- 14. *Ling F., Anthony O.C., Xiong Q. et al.* // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. Issue 14. P. 6115.
- 15. *Diaz C., Valenzuela M.L., Rios C. et al.* // J. Chil. Chem. Soc. 2016. V. 61. № 4. P. 3281.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 38 № 4 2019

- 16. Родионов И.Д., Родионов А.И., Ведешин Л.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П. // Исследование Земли из космоса. 2013. № 6. С. 81.
- 17. Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. // Оптический журн. 2016. Т. 83. № 4. С. 54.
- Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И. и др. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8.; http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/ articles/202/
- Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya. et al. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 222.
- Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya. et al. // Ibid. 2011. V. 21. P. 31.
- 21. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Chernysh V.I. et al. // Ibid. 2017. V. 27. P. 307.
- 22. Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P. et al. // Ibid. 2016. V. 26. P. 160.
- Cashdollar K.L., Zlochower I.A., Green G.M. et al. // J. Loss Prevention Process Ind. 2000. V. 13. № 3–5. P. 327.

- 24. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. NewYork, London: Acad. Press, 1987.
- Репинский С.М. Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Сибирь, 1993.
- 26. Johansson M., Skulason E., Nielsen G. et al. // Surf. Sci. 2010. V. 60. P. 718.
- 27. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4.
- Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. Вып. 1; http://chemphys.edu.ru/ issues/2016-17-1/articles/615/
- Stützer R.G., Kraus S., Oschwald M. Characterization of Light Deflection on Hot Exhaust Gas for a LIDAR Feasibility Study. May 2014 Conf. 4th Space Propulsion 2014; https://www.researchgate.net/publication/ 263586493
- 30. *Icitaga T.* // Rev. Phys. Chem. Jap. 1939. V. 13f. № 2. P. 96.
- Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 216.