

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 621.762

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ВОДОРОД–УГЛЕВОДОРОД (C_1 – C_6)– ВОЗДУХ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1–2 атм

© 2020 г. А. П. Калинин¹, Н. М. Рубцов^{2*}, А. Н. Виноградов³, В. В. Егоров⁴, Н. А. Матвеева³,
А. И. Родионов⁵, А. Ю. Сазонов³, К. Я. Трошин⁵, Г. И. Цветков², В. И. Черныш²

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

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

³ЗАО "Научно-технический центр "Реагент", Москва, Россия

⁴Институт космических исследований Российской академии наук, Москва, Россия

⁵Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nmrbtss@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2019;

после доработки 15.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Приведены результаты изучения особенности горения топлив, содержащих смеси водород–углеводород (C_1 – C_6 , а именно: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14}) с долей топлива в смеси с воздухом, равной 0.6–1.2, над поверхностью палладия при общем давлении 1–2 атм. Выявлены особенности распространения фронта пламени в смесевых топливах и найдены температурные зависимости предела воспламенения над поверхностью палладия. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70% H_2 + воздух (доля топлива в смеси с воздухом равна единице) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Ключевые слова: топливо, воспламенение, горение, смесь водород–углеводород–воздух, цифровая кинокамера, гиперспектрометр, палладий, спектр.

DOI: 10.31857/S0207401X20050052

ВВЕДЕНИЕ

Смесевые топлива водород–углеводород привлекают внимание в качестве альтернативных видов топлива для производства энергии по двум основным причинам. Первая причина связана с повышением эффективности смесевых топлив метан–водород, что обуславливает улучшение характеристик устройств сгорания, расширение диапазона их использования и уменьшение выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных смесей в стационарных [1] и мобильных [2] системах. Вторая причина связана с развитием водородной энергетики и перспективой использования водорода в топливных элементах и устройствах, использующих горение [3].

Очевидно, что использование горения заранее перемешанных смесей является одним из перспективных методов выполнения современных требований по ограничению эмиссии NO_x при производстве энергии, в том числе в двигателях внутреннего сгорания [4, 5]. Уменьшение температуры горения, которое обеспечивается при ис-

пользовании бедных смесей, может значительно уменьшить эмиссию NO_x , однако требуются дополнительные исследования, чтобы решить вопросы, препятствующие широкому распространению этой технологии. Например, более низкие температуры горения заранее перемешанных смесей могут привести к подавлению реакций окисления, увеличению эмиссии CO и ухудшению стабильности функционирования камеры сгорания [6].

Природные газы, в основном метан, могут содержать от нескольких до 18% других газов, в зависимости от месторождения [2]. Этими примесями являются обычно этан и пропан. Изменения состава природного газа вызывают изменения в химии его горения и эмиссии NO_x .

Каталитическое воспламенение наиболее эффективно при использовании бедных горючим топлив [7]: отсутствуют эффекты тушения при электрическом пробое, происходящем при использовании электродов обычной свечи зажигания; источник воспламенения можно поместить в произвольном месте в камеру сгорания. Для ката-

литического воспламенения не требуются электроды и система поджига, следовательно, нет эрозии электродов, а время функционирования каталитической системы воспламенения будет значительно больше, чем для устройства, в котором используется обычная свеча зажигания.

Существует необходимость в разработке катализаторов, которые обеспечивают окисление при низких температурах ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) для нового поколения высокоэффективных двигателей внутреннего сгорания [8]. Горение топлив над металлическим палладием (как одного из наиболее используемых катализаторов) вызывает большой интерес. Так, в работе [9] было экспериментально исследовано горение метана над металлическим палладием при проникновении пламени через препятствия. Проблемы стабильности катализаторов исследованы, например, в работе [10]. Было установлено, что палладиевый катализатор на основе оксида алюминия нестабилен при конверсии метана, а добавление платины к таким катализаторам обеспечивает значительно более высокую стабильность. С другой стороны, известно, что “отравление” Pd–Pt-катализаторов парами воды обратимо, т.е. после удаления воды их активность восстанавливается. При этом снижение каталитической активности Pd/Al₂O₃ наблюдается для всех топлив, в результате горения которых образуются пары воды. Водород весьма стабильно окисляется на Pd/Al₂O₃. Степень конверсии этана немного уменьшается со временем, но не в такой степени, которая наблюдается при конверсии метана.

Благородные металлы Pt и Pd влияют на воспламеняемость топлив на основе метана и водорода по-разному. Было показано [11, 12], что температура воспламенения смеси 40% H₂–воздух на палладии (70 °C, 1 атм) на ~200°C меньше, чем на поверхности платины (260 °C, 1 атм). Кроме того, Pd зажигает стехиометрические смеси (30–60% H₂ + 70–40% CH₄) + воздух ($\phi = 1$, где ϕ – доля топлива в смеси с воздухом: $\phi\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$); металлическая платина до температуры 450 °C не зажигает эти смеси, т.е. металлический палладий более эффективен, чем платина. Также установлено, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на поверхности палладия не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности платины. Таким образом, палладий представляется более подходящим материалом для использования в водородных рекомбинаторах на АЭС, потому что каталитические частицы, как центры воспламенения, возникающие при термическом разложении лабильного оксида (PtO₂), не могут появиться в газовой фазе [13]. Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса было оценено как (3.5 ± 1) ккал/моль. Такое значение характерно для поверхностных про-

цессов, что указывает на заметную роль темновой реакции окисления водорода, наблюдаемой над поверхностью палладия при низких давлениях [11]. Очевидно, что протекание этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва водорода по сравнению с Pt.

Работа посвящена особенностям горения топлив, содержащих смеси водород–углеводород (C₁–C₆, а именно: CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄) с $\phi = 0.6$ –1.2 над поверхностью палладия при общем давлении 1–2 атм. Цель работы – выявление особенностей распространения фронта пламени в смесевых топливах, установление температурной зависимости предела воспламенения над поверхностью палладия и изучение спектральных особенностей при горении смеси 30% пропан + 70% H₂ + воздух с помощью гиперспектрометров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполнены с газовыми смесями 30% углеводород (C₁–C₆) + 70% H₂ + воздух при $\phi = 0.6$ –1.2 и давлении 1–2 атм. Использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и внутренним диаметром 14 см, снабженный оптическим сапфировым окном в одном из торцов (рис. 1). Более подробно с описанием установки можно ознакомиться в работах [14, 15].

Точность измерения температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 600 с⁻¹). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем проводили его покадровую обработку [11].

Спектроскопические измерения проводили с использованием гиперспектрометров, позволяющих одновременно осуществлять измерения спектральной и пространственной координат [16]. Гиперспектрометр (типа “push-broom”) в один и тот же момент времени регистрирует узкую полосу на зондируемом объекте. Одномоментная съемка проводится на двухмерную фотоприемную матрицу, по одной координате которой отсчитывается пространственная координата, а по другой – спектральная (длина волны). Изображения узкой полосы на зондируемом объекте формируются посредством ограничивающей щели диафрагменного узла гиперспектрометра. Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрометра осуществляется с частотой кадров до 300 Гц, то, таким образом, регистрируется временная зависимость спектров излучения процесса горения. В этой работе проводили одновременно как видеосъемку горения видеокамерой, так и регистрацию гиперспектрометром процесса горения, и в дальнейшем

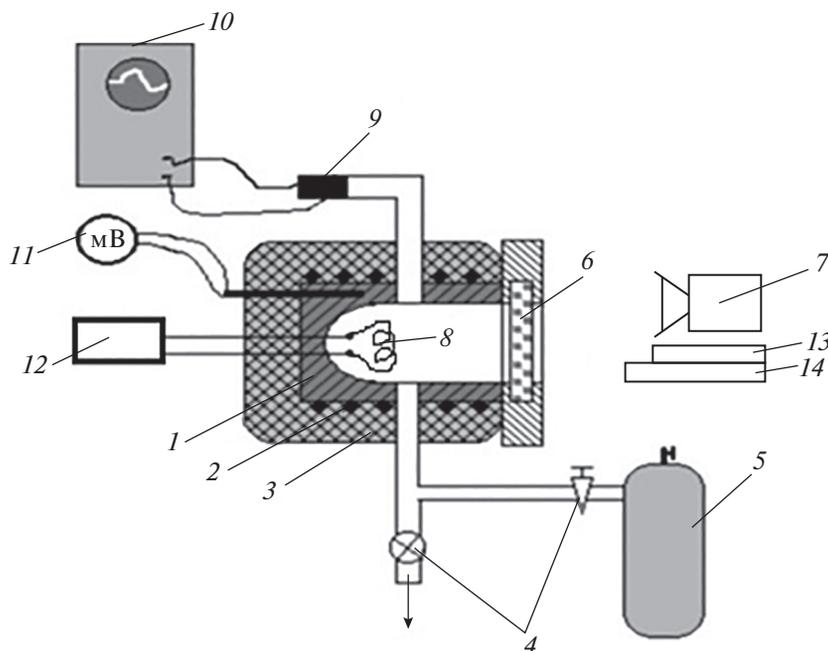


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – электронагреватель, 3 – тепловая изоляция, 4 – клапаны, 5 – буферный объем высокого давления, 6 – оптическое окно из лейкосапфира, 7 – цифровая кинокамера, 8 – палладиевая спираль, 9 – манометр, 10 – система регистрации, 11 – цифровой милливольтметр, 12 – мост Уитстона, 13 – гиперспектрометр со спектральным диапазоном 400–1000 нм, 14 – гиперспектрометр со спектральным диапазоном 1000–1700 нм.

сравнивали полученные данные. Для измерения в диапазоне длин волн 400–1000 нм использовали гиперспектрометр ВИД-ИКЗ [17], а в диапазоне 900–1700 нм – гиперспектрометр БИК [18].

Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли исследуемой газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Предел воспламенения определяли как среднее из двух близких температур при данном давлении: при более высокой температуре воспламенение происходило, при более низкой – воспламенение отсутствовало. Для быстрого открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Емкостной датчик давления регистрировал давление при напуске и горении газа. В реактор помещали палладиевую спираль (длина проволоки – 70 мм, диаметр – и 0.3 мм), которую использовали как для инициирования воспламенения горючей смеси, так и для оценки величины разогрева проволоки как плеча мостовой схемы. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.01 Торр; после каждого воспламенения откачку реактора осуществляли в течение 1.5 ч для удаления большей части паров воды. Общее давление в реакторе регистрировали вакуумметром, давление в буферном объеме контролировали образцовым манометром. Использовали химически чистые газы и палладий чистоты 99.85%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные последовательности кадров видеосъемки пространственного развития воспламенения, инициированного палладиевой проволокой и распространения пламени предварительно подготовленных смесей 30% CH₄ + 70% H₂ + воздух и 30% C₂H₆ + 70% H₂ + воздух при $\phi = 0.6–0.9$ и давлении 1.75 атм представлены на рис. 2а, б.

Точно так же, как в случае Pt [11–13], палладиевая проволока раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности металлического палладия. Как видно из рис. 2, в бедных смесях наблюдается ячеистая структура фронта пламени: термодиффузионная неустойчивость бедного топливом пламени приводит к возникновению ячеистых структур [19, 20].

На рис. 3 приведены результаты одновременной регистрации изменения давления и изменения сопротивления палладиевой проволоки (пропорционального саморазогреву) во время воспламенения при $P = 1.75$ атм смесей: а – 30% C₂H₆ + 70% H₂ + воздух, $\phi = 0.6$, 39 °С и б – 30% C₆H₁₄ + 70% H₂ + воздух, $\phi = 1.2$, 36 °С. Поскольку Pd-проволока нагревается неоднородно [12] (см. также рис. 3а, б), то зависимость сопротивления от времени, которая представляет относительную температуру, несколько “запаздывает” по сравнению с киносъемкой. Излом на этой

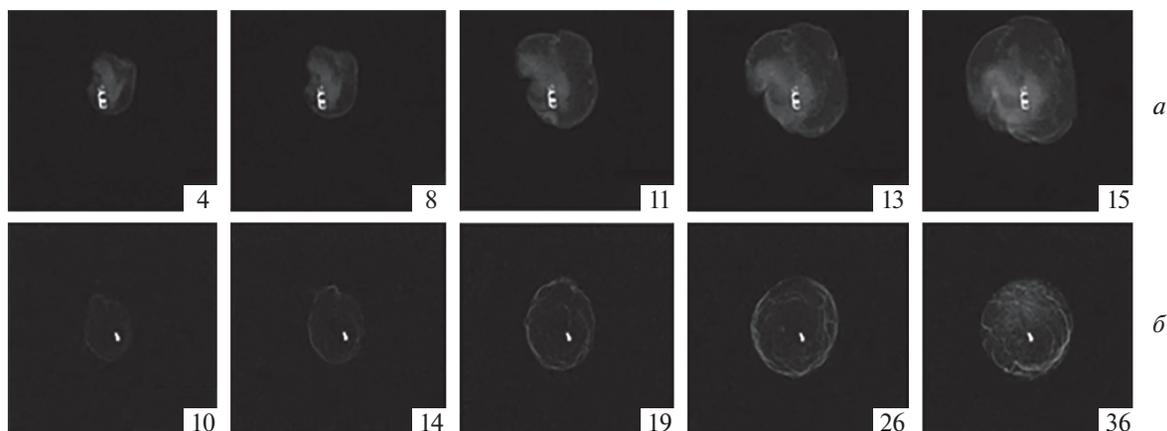


Рис. 2. Кадры видеосъемки: скоростная регистрация инициирования горения Pd-спиралью и распространения пламени в смесях: *a* – 30% CH_4 + 70% H_2 + воздух, $\phi = 0.7$, $P = 1.75$ атм, 270 °С, 600 кадр/с; *б* – 30% C_2H_6 + 70% H_2 + воздух, $\phi = 0.6$, $P = 1.75$ атм, 390 °С, 300 кадр/с. Нумерация соответствует номеру кадра после инициирования во время воспламенения.

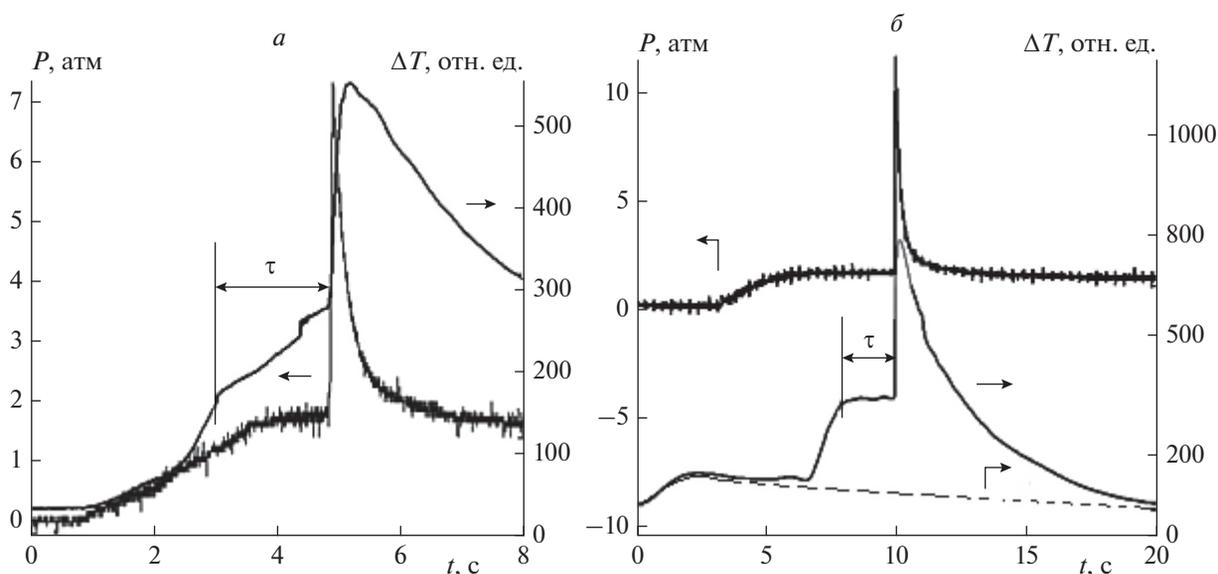


Рис. 3. Зависимости одновременной регистрации изменения давления и сопротивления Pd-спирали во время воспламенения: *a* – смесь 30% C_2H_6 + 70% H_2 + воздух, $\phi = 0.6$, $P = 1.75$ атм, 39 °С; *б* – 30% C_6H_{14} + 70% H_2 + воздух, $\phi = 1.2$, $P = 1.75$ атм, 36 °С. τ – задержка воспламенения. Штриховая линия на рис. 3б – изменение сопротивления палладиевой Pd-спирали при напуске в реактор смеси 30% Ag + 70% H_2 + воздух до давления $P = 1.75$ атм.

зависимости соответствует сопротивлению в момент воспламенения. Очевидно, значение температуры, измеренное с помощью палладиевого сопротивления, является нижней границей истинной температуры центра воспламенения, который инициирует горение газа, поскольку требуется определенное время, чтобы нагреть палладиевую спираль однородно целиком.

Штриховая линия на рис. 3б показывает изменение в сопротивлении палладиевой спирали при напуске в реактор смеси 30% Ag + 70% H_2 + воз-

дух. Таким образом, первый максимум в зависимости сопротивления от времени при горении относится не к процессу воспламенения, а к взаимодействию водорода с поверхностью палладия.

Как видно из рис. 3а и б, общее давление в реакторе достигает 1.75 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Период задержки воспламенения τ для смеси 30% C_2H_6 + 70% H_2 + воздух составляет ~2 с при давлении $P = 1.75$ атм. Отметим, что для той же смеси τ составляет 8 с при

температуре 24 °С и давлении $P = 1$ атм. Это означает, что горение данного топлива может быть инициировано поверхностью палладия при комнатной температуре без дополнительного физического стимулирования. При этом смесь 30% C₂H₆ + 70% H₂ + воздух с $\phi = 0.6$ имеет наиболее низкую температуру предела воспламенения – 23 °С при $P = 1$ атм.

Было показано, что смеси 30% CH₄ + 70% H₂ + воздух и 30% C₃H₈ + 70% H₂ + воздух обнаруживают два значения температурного предела воспламенения. Более высокое значение может быть достигнуто с подходом по температуре “снизу”, более низкое – достигнуто при обработке реактора воспламенениями. Сказанное иллюстрируют кривые зависимости воспламеняемости смесей 70% CH₄ + 30% H₂ + воздух (рис. 4а) и 30% C₃H₈ + 70% H₂ + воздух (рис. 4б) от количества последовательных воспламенений при давлении $P = 1.75$ атм.

Как видно из рис. 4, температура воспламенения в “свежем” реакторе (подход снизу: прежде воспламенений в реакторе не было) составляет ~315 °С при $\phi = 0.9$. При этой температуре смеси с $\phi < 0.9$ при том же давлении в “свежем” реакторе не воспламеняются. Однако во время обработки воспламенениями температура предела воспламенения заметно уменьшается и составляет 274 °С при $\phi = 0.7$ после семи воспламенений. Было показано, что процесс обратим: после обработки реактора кислородом или воздухом (1 атм O₂ в течение 10 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~315 °С. Подобные зависимости наблюдались также в случае воспламенений смеси 30% C₃H₈ + 70% H₂ + воздух (рис. 4б). Температура предела воспламенения в “свежем” реакторе составляет ~108 °С при $\phi = 1$. Во время последующих воспламенений той же смеси температура предела воспламенения уменьшается и составляет 30 °С после семи воспламенений. Процесс также обратим: после обработки реактора кислородом или воздухом (1 атм O₂ в течение 10 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~108 °С. Таким образом, наблюдаемое явление представляет собой гистерезис; его причиной могут являться обратимые изменения поверхности палладия и, следовательно, активности катализатора.

Отметим, что обратимые изменения поверхности палладия наблюдаются только для топлив H₂–метан и H₂–пропан; для других исследованных смесей эффект гистерезиса отсутствует. Это означает, что предел воспламенения над палладием определяется также особенностями кинетического механизма окисления углеводорода. Температуры на пределе воспламенения для этих

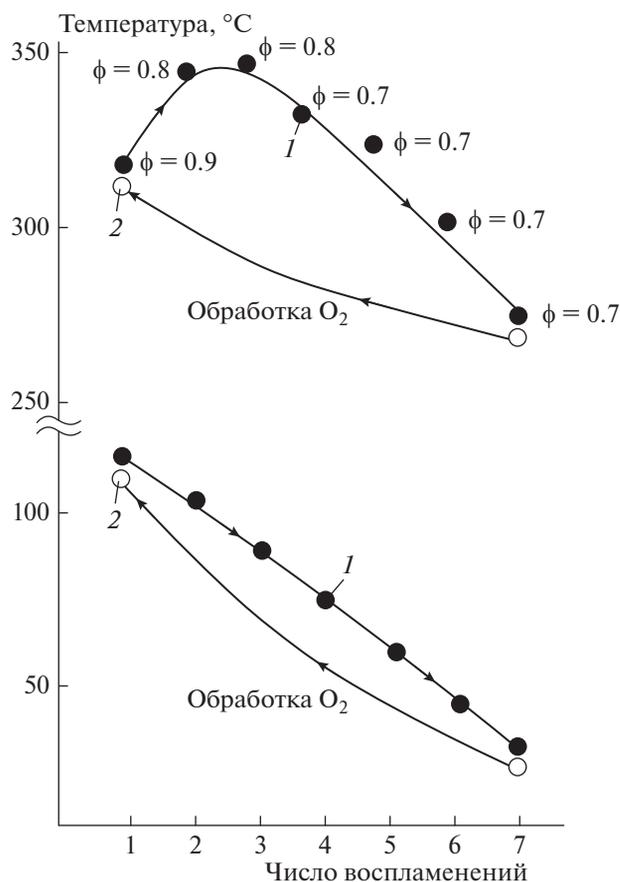


Рис. 4. Зависимость воспламеняемости смесей от количества последовательных воспламенений: сверху – 30% CH₄ + 70% H₂ + воздух $\phi = 0.7–0.9$ внизу – 30% C₃H₈ + 70% H₂ + воздух, $\phi = 1$, $P = 1.75$ атм. 1 – воспламенение, 2 – воспламенения нет.

смесей при общем давлении 1.75 атм представлены в табл. 1.

Для оценки эффективной энергии активации брутто-реакции для смесей, которые не проявляют особенностей, связанных с обратимыми изменениями активности катализатора, были получены температурные значения периодов задержки воспламенения. Экспериментальные значения

Таблица 1. Температура на пределе воспламенения для смесей 70% H₂ + 30% (C₂, C₄–C₆) при давлении 1.75 атм

Состав горючей смеси	Температура, °С
30% C ₂ H ₆ + 70% H ₂ , $\phi = 0.6$	20
30% C ₄ H ₁₀ + 70% H ₂ , $\phi = 1.1$	28
30% C ₅ H ₁₂ + 70% H ₂ , $\phi = 1.2$	24
30% C ₆ H ₁₄ + 70% H ₂ , $\phi = 1.2$	36

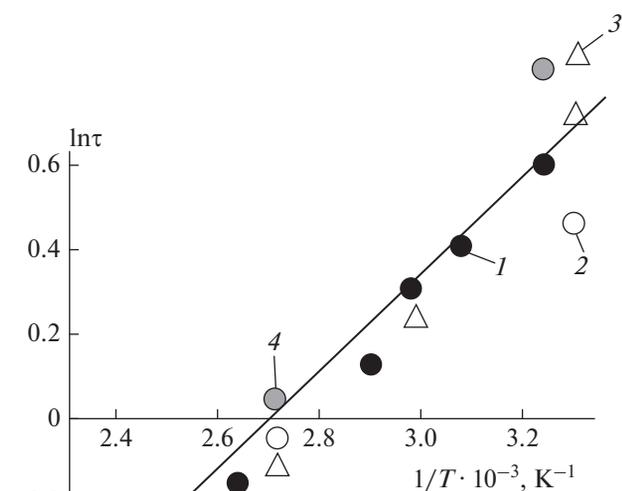


Рис. 5. Экспериментальные значения периодов задержки воспламенения смесей различных составов от температуры в координатах Аррениуса при давлении $P = 1.75$ атм. 1 – 30% C_2H_6 + 70% H_2 + воздух, $\phi = 0.6$; 2 – 30% C_4H_{10} + 70% H_2 + воздух, $\phi = 1.1$; 3 – 30% C_5H_{12} + 70% H_2 + воздух, $\phi = 1.2$; 4 – 30% C_6H_{14} + 70% H_2 + воздух, $\phi = 1.2$.

периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса для воспламенения смесей 30% (C_2H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14}) + 70% H_2 + воздух представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, эти значения могут быть аппроксимированы прямой линией (коэффици-

ент корреляции $r = 0.983$). Данные были обработаны с использованием пакета программ Statistica 9 (StatSoft). На основе данных, представленных на рис. 5, было найдено, что экспериментальное значение эффективной энергии активации брутто-процесса составляет $E = (2.4 \pm 1)$ ккал/моль, которое характерно для поверхностного процесса [21]. Это значение очень близко к полученному в работе [12] из зависимости содержания H_2 в смесях H_2 –воздух и H_2 + CH_4 + воздух от температуры – $E = (3.5 \pm 1)$ ккал/моль. Из этого можно сделать вывод, что температурные зависимости для смесей 30% (C_2 , C_4 , C_5 , C_6) + 70% H_2 + воздух определяются только содержанием H_2 в них, как это показано для смесей H_2 –воздух и H_2 – CH_4 –воздух в работе [12]. Можно предположить, что полученные оценки эффективной энергии активации относятся к одному и тому же процессу, возможно, процессу разветвления [12]. Если это так, то этот процесс имеет гетерогенную природу. Самая низкая температура предела воспламенения смеси водород–воздух на поверхности палладия составляет $\sim 70^\circ C$ для смеси 40% H_2 + 60% воздух [12]. Поскольку температура предела воспламенения для смесей 70% водород + 30% углеводород (C_2 – C_6) + воздух на $\sim 40^\circ C$ ниже (см. табл. 1), то этот факт указывает на важную роль реакций с участием молекул углеводорода (за исключением метана, см. выше) на поверхности палладия.

На рис. 6 приведены результаты покадровой обработки киносъемки инициированного палладием воспламенения смеси 70% H_2 + 30% C_3H_8 + воздух ($\phi = 1$, $P = 1.73$ атм). Из рис. 6 видно, что при инициировании Pd-проволокой до касания

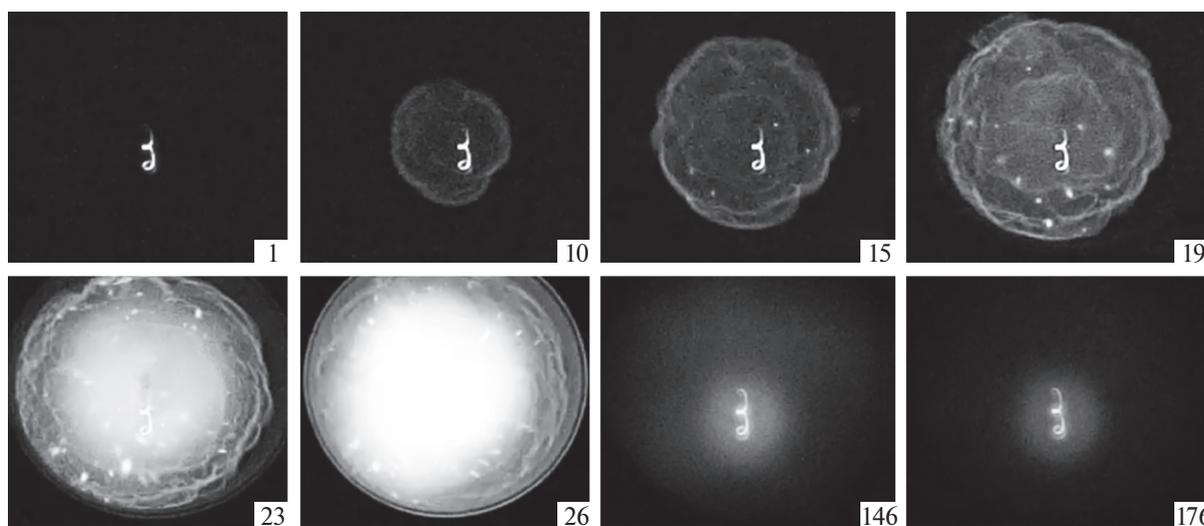


Рис. 6. Кадры скоростной регистрации воспламенения, инициированного Pd-спиралью, и распространения пламени в смеси 70% C_3H_8 + 30% H_2 + воздух, $\phi = 1$, $P = 1.75$ атм, $35^\circ C$, 600 кадр/с. Нумерация соответствует последовательным номерам кадров в течение воспламенения.

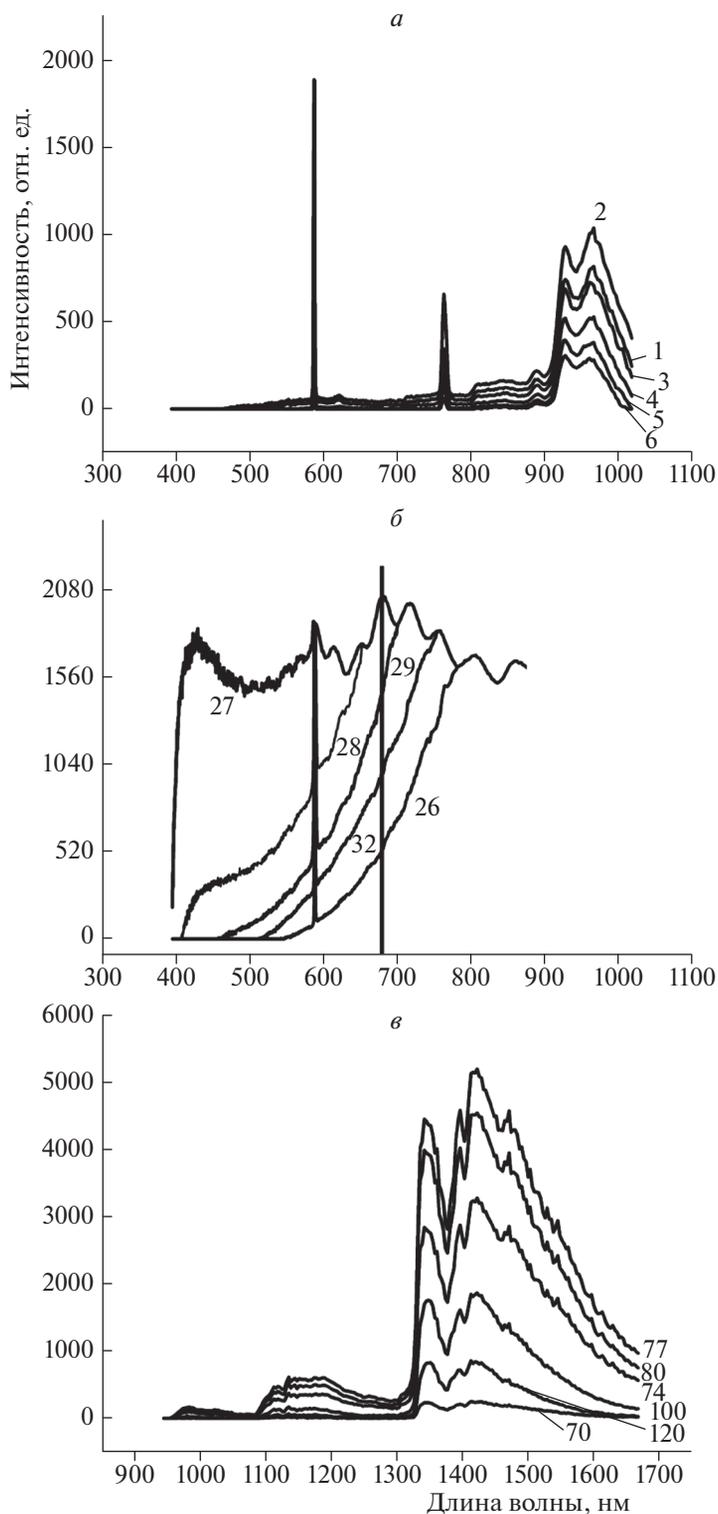


Рис. 7. Графики экспериментальных зависимостей от времени: *a* – интенсивности спектров излучения горения смеси 60% H_2 + 40% C_3H_8 + воздух ($\phi = 1$, $P = 1.9$ атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, скорость съемки 70 кадр/с; *б* – интенсивности спектров излучения горения смеси 60% H_2 + 40% C_3H_8 + воздух от времени ($\phi = 1$, $P = 1.9$ атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, синяя область спектра, скорость съемки 70 кадр/с; черная вертикальная линия ограничивает область искажений спектра, находящуюся справа, и связанную с резким увеличением чувствительности прибора; *в* – интенсивности спектров излучения горения смеси 40% H_2 + воздух, гиперспектрометр БИК, скорость съемки 300 кадр/с. Числа на рисунках – номера кадров. С увеличением номера спектра время растёт.

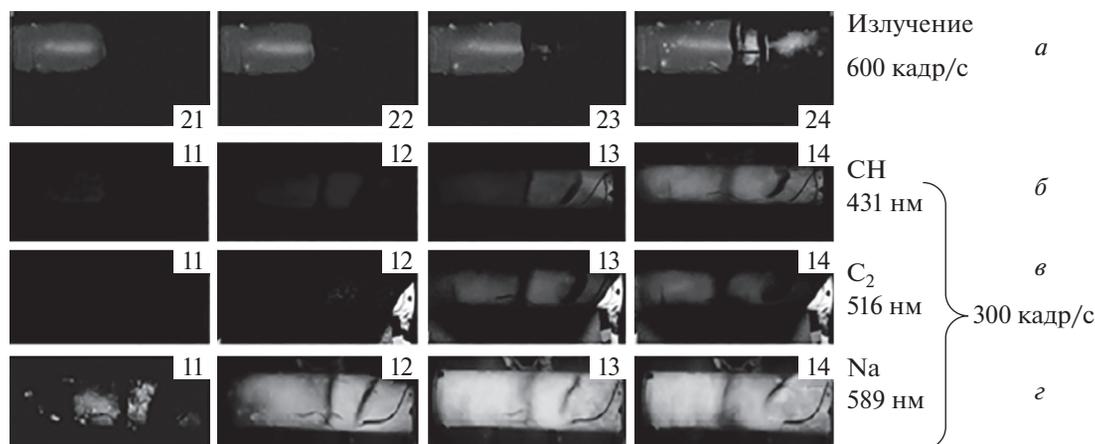


Рис. 8. Кадры скоростной видеосъемки распространения ФП горения смеси $15.4\% \text{CH}_4 + 30.8\% \text{O}_2 + 46\% \text{CO}_2 + 7.8\% \text{Kr}$ при начальном давлении 180 Торр через комбинированное препятствие, состоящее из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой: *а* – использованы три стеклянных светофильтра; *б* – стеклянный фильтр в области 435 нм (СН – пропускание на максимуме 70%, ± 35 нм); *в* – стеклянный фильтр в области 520 нм (C_2 – пропускание на максимуме 35%, ± 60 нм), *г* – комбинированный стеклянный фильтр в области 590 нм (Na – пропускание на максимуме 70%, ± 25 нм); скорость съемки 300 кадр/с. Нумерация соответствует порядковому номеру кадра после момента иницирования.

пламенем стенок реактора (кадры 10–19) происходит пространственно неоднородное горение горючей смеси, затем при касании пламенем задней стенки реактора (которая находится ближе к Pd-спирали), происходит резкое возрастание интенсивности горения (кадры 23–26). На кадрах 146 и 176 видно, что после завершения процесса горения в объеме продолжается догорание горючей смеси на палладиевой спирали.

Мы попытались установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На рис. 7*а, б*, в приведены оптические и ИК-спектры излучения при горении смеси $60\% \text{H}_2 + 40\% \text{C}_3\text{H}_8 + \text{воздух}$ ($\phi = 1$), зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна. Это приблизительно соответствует линии на рис. 7*а*.

В спектре рис. 7*а* наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламенам [22] и полосы паров воды в интервале 900–970 нм [23, 24]. В ИК-спектре наблюдаются широкие полосы поглощения воды в диапазоне $\lambda = 1300\text{--}1600$ нм. Около 1400 нм регистрируется относительно узкая полоса колебательно-возбужденного радикала OH^* [25] (рис. 7*в*). Ставилась задача установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц СН (431 [22] и 590 нм для линии атомов Na). Таким образом, предполагалось выявить наличие активных промежуточных частиц и саморазогрева, поскольку излучение атомов Na вызвано их терми-

ческим возбуждением [22], которое осуществляется при температуре пламени не ниже 1200°C [26].

Из рис. 7*б* видно, что в начале процесса (спектр 27) регистрируется синее свечение СН (спектральная полоса 431 нм не разрешена из-за столкновительного уширения при давлении 1.9 атм [22]); максимум линии Na регистрируется заметно позже.

Заметим, что наблюдаемое разнесение полос излучения СН и Na во времени согласуется с результатами, полученными в работе [27] при прохождении метано-воздушного пламени через малое отверстие в плоском препятствии, т.е. при турбулизации газового потока. Из рис. 8 видно [27], что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов СН, радикалы C_2 в регистрируемых количествах наблюдаются только после первого препятствия. При регистрации излучения распространяющегося пламени с использованием стеклянных светофильтров в области длин волн 435, 520 и 590 нм отчетливо видно, что и радикалы C_2 в регистрируемых количествах, и основное тепловыделение в процессе свечения Na наблюдаются после первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Отметим, что ранее [28] нами экспериментально и теоретически было установлено, что при касании пламенем смеси метан–воздух торца цилиндрического реактора (см. например, рис. 3 [28]) имеет место турбулизация фронта горения, вызванная возникновением гидродинамической неустойчивости. Таким образом, наблюдаемое в

настоящей работе разнесение полос излучения СН и Na во времени обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве “холодное” и “горячее” пламена в одном эксперименте. Этот результат также важен для верификации численных моделей горения метана.

Следует отметить повышенную интенсивность полос поглощения воды в области спектра 900–970 нм по сравнению с интенсивностями линий спектров щелочных металлов; при этом, согласно рис. 7а, полосы поглощения воды наблюдаются при завершении процесса горения, когда линия Na уже практически не наблюдается в спектре (рис. 7а, спектр 5). Как указано в предыдущей главе, это излучение может быть связано с каталитической реакцией окисления непрореагировавших атомов водорода и, возможно, пропана на горячей поверхности Pd.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при $P = 1.75$ атм, измеренная подходом “снизу–вверх” по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ($\phi = 0.9$, $T = 317^\circ\text{C}$) и 30% пропан + 70% H₂ + воздух ($\phi = 1$, $T = 106^\circ\text{C}$) заметно понижается после последующих воспламенений до $T = 270^\circ\text{C}$ для смеси H₂–СН₄–воздух и до $T = 32^\circ\text{C}$ для смеси H₂–С₃H₈–воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C₂, C₄, C₅, C₆) + 70% H₂ + воздух ($\phi = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет 25–35°C при давлении $P = 1.75$; эффект гистерезиса отсутствует. Найдено, что бедная смесь 30% C₂H₆ + 70% H₂ + воздух ($\phi = 0.6$) имеет самую низкую температуру предела воспламенения – 24 °C при давлении $P = 1$ атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет $\sim(2.4 \pm 1)$ ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие смеси состава 30% углеводород + 70% H₂ при давлении 1–2 атм и начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения СН и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70% H₂ + воздух ($\phi = 1$) обусловлено возникновением гидродинамической не-

устойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

В части изучения горения над поверхностью металлического палладия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках государственного заказа АААА-А17-117011910011-09; в части изучения горения смесей водород–метан–воздух – в рамках государственных заказов АААА-А17-117040610346-5 и АААА-А19-119010990034-5; в части применения гиперспектральных съемок и последующего анализа результатов – в рамках государственных заказов АААА-А20-120011690135-5 и АААА-А18-1180227900133-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang C., Zhang Y., Huang Z. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 30. P. 195.
2. Knyazkov A., Shvartsberg V.M., Dmitriev A.M. et al. // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2017. V. 53. № 5. P. 491.
3. Biswas S., Tanvir S., Wang H., Qiao L. // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 106. P. 925.
4. Cho E.-S., Chung S.H. // *J. Mech. Sci. Technol.* 2009. V. 23. P. 650.
5. Razali H., Sopian K., Mat S. // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2015. V. 10. № 17. P. 7780.
6. Flores R.M., McDonnell V.G., Samuelsen G.S. // *J. Eng. Gas Turb. Power.* 2003. V. 125. P. 701.
7. Hassan H., Khandelwal B. // *Aerospace.* 2014. V. 1. P. 67.
8. Xiong H., Wiebenga M.H., Carrillo C. et al. // *Appl. Catal., B.* 2018. V. 236. № 15. P. 436.
9. Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И. и др. // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 11. С. 1; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18110110>
10. Persson K., Pfefferle L.D., Schwartz W. et al. // *Appl. Catal., B.* 2007. V. 74. P. 242.
11. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. et al. // *Mendelev Commun.* 2018. V. 28. № 2. P. 216.
12. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. et al. // *Mendelev Commun.* 2019. V. 29. P. 469.
13. Rubtsov N.M. *The Modes of Gaseous Combustion.* 2016. Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
14. Борисов А.А., Рубцов Н.М., Скачков Г.И. и др. // *Хим. физика.* 2012. Т. 31. № 8. С. 30.
15. Трошин К.Я., Шамшин И.О., Сметанюк В.А. и др. // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 11. С. 49; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110115>
16. Родионов И.Д., Родионов А.И., Ведешин Л.А. и др. // *Исслед. 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.
18. Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П. и др. // *Там же.* 2017. Т. 84. № 10. С. 42.
19. Markstein G.H. // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 428.
20. Зельдович Я.Б. *Теория горения и детонации.* М.: Изд-во АН СССР, 1944.

21. *Репинский С.М.* Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Наука, 1993.
22. *Lewis B., Elbe G.* Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York—London: Acad. Press., 1987.
23. *Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4.
24. *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/>
25. *Stützer R.G., Kraus S., Oswald M.* Characterization of Light Deflection on Hot Exhaust Gas for a LIDAR Feasibility Study (Conference paper). Conference 4th Space Propulsion Conference 2014; <https://www.researchgate.net/publication/263586493>
26. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Т. 3. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970.
27. *Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 2. P. 192.
28. *Naboko I.M., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S.* // Ibid. 2013. V. 23. № 6. P. 358.