

УДК 532.5+536.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗАКРУЧЕННОГО ПОТОКА ВОДЯНЫХ ПАРОВ С ЧАСТИЦАМИ АЛЮМИНИЯ И ИСТОЧНИКОМ НАГРЕВА

© 2022 г. Н. К. Белов<sup>1</sup>, И. П. Завершинский<sup>2, \*</sup>, А. И. Климов<sup>1, 2</sup>,  
С. Е. Курушина<sup>2</sup>, Н. Е. Молевич<sup>1, 3</sup>, Д. П. Порфирьев<sup>1, 3</sup><sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, Самара, Россия<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: ipzav63@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2020 г.

После доработки 26.11.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Экспериментально исследована гетерогенная плазма комбинированного разряда вихревого потока смеси аргон + водяной пар с частицами алюминия в трубке плазменного вихревого реактора. Измерены параметры разряда, плазмы и рабочего потока, получен коэффициент преобразования энергии в плазменном вихревом реакторе. Для оценки электронной температуры, вращательной и колебательной температур возбужденных молекулярных комплексов, температуры металлических кластеров, электронной концентрации плазмы использованы спектральные методы. Предложена кинетическая схема для расчета рабочих режимов в реакторе при использовании разряда на водяном паре с частицами алюминия. Проведено численное моделирование вихревого потока чистого водяного пара с частицами алюминия в присутствии источника нагрева. Получены пространственно-временные распределения параметров потока, таких как скорость, температура и давление, а также распределения молярных концентраций компонентов разрядной смеси.

DOI: 10.31857/S0040364422010094

## ВВЕДЕНИЕ

Водород считается одним из лучших носителей чистой энергии, благодаря его малому весу, высокой плотности энергии и нулевому загрязнению. Однако на пути к его экономически выгодному производству и безопасному хранению должны быть преодолены значительные технические проблемы. Водород может быть получен различными способами, такими как электролитическое разложение воды, электролиз водных растворов солей, паровая конверсия природного газа [1, 2], расщепление воды с использованием металла (с применением металлических добавок с сопутствующей инъекцией металла), в реакциях металлического алюминия или цинка с водными щелочными растворами и т.д.

Методы, основанные на горении металлических частиц, — это эффективный способ преобразования химической энергии различных неорганических соединений в тепловую энергию. Металлическое топливо имеет значительно большее объемное энерговыделение, чем традиционные углеводородные смеси, включая жидкие углеводороды и даже в большей степени водород. Кроме того, в процессе окисления металлических частиц достигается высокая температура продуктов. Особое место среди таких методов отводится алюмоводород-

ной энергетике [3, 4], в области которой в течение последних десяти лет активно ведутся экспериментальные и теоретические исследования. На сегодняшний день достигнут заметный прогресс в области относительно низких рабочих температур, когда реакция окисления алюминия протекает при высоких степенях избытка окислителя в жидкой фазе. Однако для многих применений скорость реакции в этих условиях недостаточна.

Другой перспективный способ производства водорода основан на реакции гидратации катодных эрозионных кластеров или нанопорошка алюминия, введенного в зону реакции в водяном паре, стимулируемого плазменными образованиями [5, 6]. Достижения в этой новой области энергетике весьма ощутимы. Но в данном направлении имеются известные проблемы и трудности, связанные с низкой полнотой реакции окисления паров металла в водяном паре, низкой скоростью этой реакции и сложностью накопления и хранения полученного взрывоопасного водорода.

Однако было показано, что возможны устойчивые режимы генерации в вихревых установках с использованием гетерогенной плазмы, созданной в разряде со значительной эрозией твердых электродов и при использовании паровых смесей аргон–водород или аргон–вода [5]. В таких режимах воз-

ле катода образуется гетерогенная плазма, состоящая из жидких металлических микрокапель и наноразмерных частиц электродного материала. Закрутка потока позволяет локализовать области высокой температуры, что помогает управлять параметрами, при которых протекают физико-химические процессы, и уменьшить износ оборудования. В таких плазменно-вихревых реакторах (ПВР) могут быть достигнуты значения тепловой энергии выходного плазменного потока, заметно превышающие значение электрической энергии, затрачиваемой на создание электроразрядной плазмы. Кроме того, достигается существенный выход водорода. Стоимость произведенного водорода с учетом стоимости избыточного тепла составляет (при текущих ценах алюминиевого порошка около 1.7 долларов США/кг) ~1 доллара США/кг водорода, что является лучшим среди известных показателей.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по окислению микрочастиц алюминия в комбинированном разряде в смеси аргон–водяной пар и решается соответствующая модельная задача в упрощенной постановке: пароводяная плазма, разрядная трубка без держателей и упрощенная кинетическая схема.

Цель работы – разработать основы перспективной технологии для ряда важных применений в областях, где требуются мобильные источники энергии, в частности работающие на водороде, и технологии, которые могли бы обеспечить производство водорода в обычных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Схема установки с источником питания для создания гетерогенной плазмы изображена на рис. 1.

Электрический разряд создается между двумя электродами  $E_1$  и  $E_2$  в рабочей секции. Сама секция изготовлена из кварцевой трубы внутренним диаметром 60 мм. Типичное расстояние между

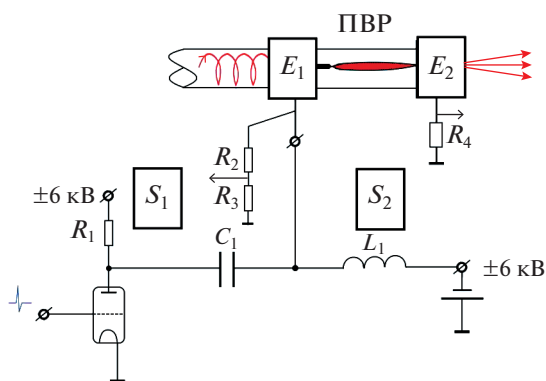


Рис. 1. Схема установки с источником питания для создания комбинированного разряда.

электродами – около 60 мм. Закрученный поток рабочей газовой смеси (аргон + водяной пар) подается слева направо. Поток закручивается с помощью лопаточного завихрителя. Рабочая смесь создается в газовом смесителе. Расходы газов задаются и измеряются с помощью автоматизированных расходомеров.

Разряд создается с помощью двух независимых источников питания:

–  $S_1$  – постоянного тока  $I$  со средним током до  $I_{DC} \sim 2$  А;

–  $S_2$  – модулятор 2, позволяющий получать мощные короткие импульсы тока с амплитудой до 1 кА, длительностью 1–100 мкс. Частота повторения импульсов – до  $f_i \sim 1$  кГц.

При этом непрерывный разряд постоянного тока позволяет обеспечивать значительную эрозию катодного электрода с расходом порядка 1 мг/с и нагрев выходной газовой смеси до 600–900°C. Сильноточный импульсно-периодический разряд дает возможность эффективно осуществлять диссоциацию водяного пара и обеспечивать требуемую ионизацию рабочего газа.

С помощью комбинированного разряда создавалась гетерогенная плазма, содержащая продукты эрозии катода и продукты диссоциации рабочей газовой смеси.

Согласно расчетам и теоретическим рекомендациям, приведенным в [6], оптимальным расположением электродов и их конструкции в ПВР является использование тонкого анода 4 вблизи катода-сопла 1–3 и катода 1 в виде кольца + конуса (рис. 2).

В коническом сопле 1 размещались два тонких цилиндрических никелевых электрода 2 диаметром 5 мм и длиной 30 мм. Эти катоды-обострители были гальванически связаны с металлическим соплом 1. Такие обострители электрического поля обеспечивали устойчивость поджига и горения электрического разряда в рабочей камере реактора и значительно уменьшали величину пробойного поля.

Конденсированная фаза из корунда, порошка алюминия и капель воды осаждается на стенки реактора. По оси вихря концентрируется только водо-

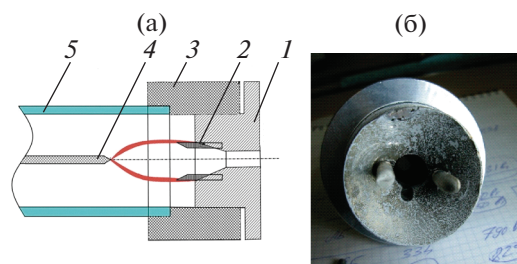


Рис. 2. Схема катодного узла-сопла (а): 1 – сопло, 2 – обострители поля, 3 – катод, 4 – анод, 5 – кварцевый корпус реактора; общий вид (б).

род, ОН и пары алюминия. В разрядной зоне измеренная температура достигает 2500–4000°С. Алюминий в паровой фазе поступает из эрозирующего катода. Об этом свидетельствуют атомные линии AlI на спектрах, полученных вблизи катодной зоны. Алюминиевые микрокапли, попадая в зону разряда, моментально испаряются.

Для измерения параметров разряда, плазмы и рабочего потока использовалась следующая диагностическая аппаратура: ИК-пирометр с лазерным наведением MS6550A и термопарный измеритель CENTER 304 с термопарой TP-K01 для измерения газовой температуры выходного газового потока из сопла ПВР; оптический спектрометр AvaSpec2048, позволяющий измерять параметры гетерогенной плазмы; высоковольтные пробники и токовые пробники типа Tektronix для измерения тока, напряжения и электрической мощности. Делитель и пробник используются совместно с осциллографом Tektronix MDO3014, массовый расходомер IN-FLOW F-206BI-ABD-00-V – с электронным управлением расхода рабочего газа, скоростная видеокамера Video Pro – для регистрации быстропротекающих процессов в гетерогенной плазме, промышленный анализатор водорода АВП-01 Л. Параметры плазмы были измерены с помощью метода оптической спектроскопии. Типичный оптический спектр, полученный в эксперименте с комбинированным разрядом, показан на рис. 3.

Видно, что в полученном спектре имеются следующие линии:

– спектральные линии атомарного алюминия AlI:  $\lambda_1 = 394.4$  и  $\lambda_2 = 396.1$  нм, соответствующие излучательным переходам из двух нижних возбужденных состояний в основное состояние атома алюминия;

– молекулярные полосы радикала AlO\* (полосы перехода  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ); качественное подтверждение реакции окисления алюминия  $Al + H_2O \rightarrow AlO + H_2$  с образованием молекулярного водорода;

– оптические линии бальмеровской серии атомарного водорода H:  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ . Их наблюдение свидетельствует о высокой энергии свободных электронов и диссоциации молекул водяного пара  $H_2O$ ;

– линии атомарного аргона ArI в области  $\delta\lambda = 700–800$  нм – интенсивные переходы между низколежащими уровнями возбужденных атомов аргона;

– линии кислорода OI ( $\lambda = 615.8, 645.6, 777.4$  нм) – свидетельство диссоциации паров воды. Эти линии проявляются одновременно с линиями  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  (что требует средней энергии электронов  $\epsilon_e \geq 1$  эВ);

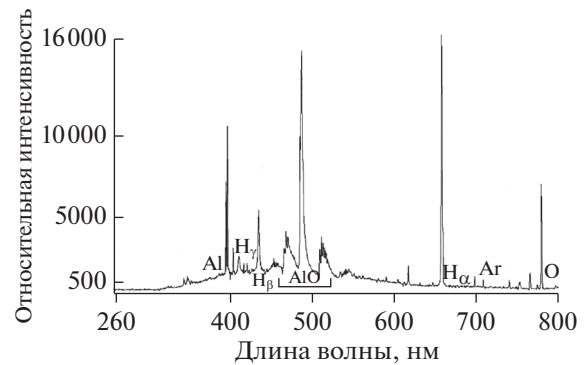


Рис. 3. Оптический спектр гетерогенной плазмы в ПВР, алюминиевые электроды, рабочая смесь – аргон–водяной пар, расход аргона – 1.5 г/с, расход водяного пара – 1.0 г/с.

– линии гидроксила ОН в спектре практически отсутствуют по двум причинам: использована стеклянная труба в рабочей секции ПВР и труба покрыта конденсатом водяного пара в этом эксперименте.

Оценены электронные концентрации плазмы по линиям  $H_\beta$ . Формула для расчета концентрации электронов ( $cm^{-3}$ )

$$n_e = 10^{13} (\Delta\lambda)^{3/2} [C_0(T) + C_1(T) \ln \Delta\lambda],$$

где  $C_0(T)$ ,  $C_1(T)$  – коэффициенты, зависящие от температуры.

При полуширине  $H_\beta \Delta\lambda = 0.87$  нм, с учетом аппаратного уширения 0.2 нм концентрация электронов  $n_e = 7.85 \times 10^{15} cm^{-3}$ . Полученная величина аномально высока, так как оценка средней электронной концентрации по измеренной проводимости не превышает значения  $n_e \sim 10^{14} cm^{-3}$ .

Для оценки вращательной и колебательной температур газа выполнено моделирование спектра излучения радикала AlO\*. Интенсивность излучения модели спектральной линии в безразмерных единицах:

$$I_r = I_{\text{норм}} \left( \frac{v_{\text{норм}}^4}{v^4} \exp \left\{ \frac{F(J') - F(J')_{\text{норм}}}{T_r} \right\} \frac{S_{J', J''}_{\text{норм}}}{S_{J', J''}} \right)^{-1} \times K_{\text{норм}} \left( \frac{Q_{v', v''}_{\text{норм}}}{Q_{v', v''}} \exp \left\{ \frac{G(v) - G(v)_{\text{норм}}}{T_v} \right\} \right)^{-1},$$

где  $v = (T - T') + (G - G') + (F - F')$ ;  $T$ ,  $G$  и  $F$  – соответственно электронная энергия, энергия колебательного движения и энергия вращательного движения молекул;  $S_{J', J''}$  – фактор Хенля–Лондона;  $Q_{v', v''}$  – фактор Франка–Кондона;  $T_v$ ,  $T_r$  – колебательная и вращательная температуры. Величины с одним штрихом соответствуют нижнему колебательному (или вращательному) уровню, с двумя

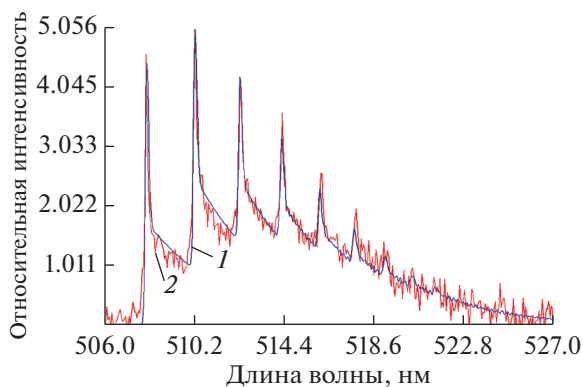


Рис. 4. Сравнение расчетной модели (1) и эксперимента (2) для AlO при  $T_r = 2550$ ,  $T_v = 2550$  К.

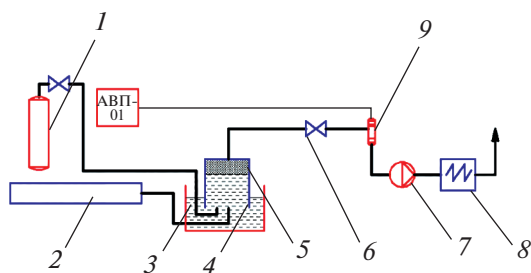


Рис. 5. Принципиальная схема измерения концентрации водорода в парогазовой смеси: 1 – баллон с чистым водородом для калибровки системы, 2 – реактор ПВР-3, 3 – гидрозатвор, 4 – газгольдер, 5 – газовая смесь, 6 – вентиль, 7 – насос, 8 – дожигатель, 9 – сенсор парциального давления.

штрихами возбужденному колебательному (или вращательному) уровню. Контур линии считается аппаратным.

Расход водяного пара в экспериментах изменялся от 0.4 до 2 г/с, расход аргона – от 0 до 4 г/с. В первом случае использовался чистый водяной пар. Точность измерения расходов компонент –  $\pm 0.01$  г/с. Для измерения использовались расходомеры типа Honeywell и InFlow.

Электронная температура  $T_e$  оценена по атомарным линиям аргона и алюминия. Ее значение достигало  $T_e = 13500$  К. Отметим, что наилучшая подгонка расчетного спектра для экспериментального спектра AlO реализуется при равновесных условиях  $T_r = 2550$ ,  $T_v = 2550$  К (рис. 4). Однако электронная температура в разрядной области остается неравновесной  $T_e = 13500$  К  $\gg T_r$ ,  $T_v = 2550$  К. Аргон как тяжелый газ располагается в вихревом потоке на периферии рабочей зоны, а водород – по его оси. Поэтому можно предположить, что разрядный ток протекает по границе

плазменной области и значительно подогревает электроны.

В настоящей работе особое внимание уделено надежной методике измерения концентрации водорода в выходной газовой смеси ПВР и энергетической цене генерации водорода.

Принципиальная схема измерения концентрации водорода представлена на рис. 5. Парогазовая смесь из выходного сопла ПВР 2 подавалась в бассейн 3 с водой, играющий роль гидрозатвора. В бассейне располагался вертикальный сосуд-газгольдер 4. Из сосуда с помощью насоса 7 производилась откачка воздуха. Затем он полностью заполнялся водой. В этом сосуде конденсировался выходной пар при его прохождении через слой жидкости. По мере работы реактора происходило заполнение газгольдера исследуемой газовой смесью (гремучим газом). По окончании работы реактора собранная газовая смесь 5 пропусклась через амперметрический сенсор 9 парциального давления АСрН<sub>2</sub>-01 промышленного анализатора водорода АВП-01 Л. Запись показаний концентрации водорода в смеси и его температуры осуществлялась в программе AlfaChart485 на ПК с помощью канала RS-485.

Величина избытка тепловой мощности (коэффициента COP) изменялась в пределах COP = 2–3 в зависимости от значений параметров разряда.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Реализованный подход предполагает учет следующих факторов: геометрии экспериментальной установки, турбулентной динамики потока, тепловыделения вследствие протекания химических реакций и энерговыделения в газовом разряде без учета аргона, химической кинетики алюмо-водяной смеси. Геометрия рабочей секции установки показана на рис. 6. Расчет проводился без учета наличия держателей.

Через завихритель могут независимо осуществляться как осевая, так и тангенциальная подачи газа. Длина трубки, считая от выхода из завихрителя, из которого подается газ, равна 50 см, радиус – 2.5 см.

Анод представляет собой цилиндр длиной 10.5 см и радиусом 0.25 см, у которого ближайший к завихрителю торец расположен на расстоянии 34 см. Источник тепла, моделирующий на-

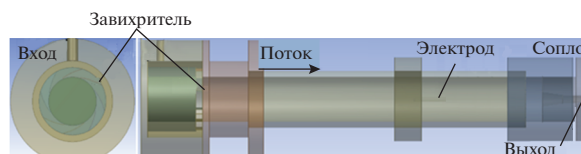


Рис. 6. Схема расчетной модели.



грев в разряде, расположен между анодом и катодом и представляет собой эллипсоид с полуосями 0.5, 0.5 и 2 см, вытянутый вдоль оси симметрии системы. Подвод алюминия осуществлялся через осевую трубку радиусом 0.5 см, выход которой находится на расстоянии 31 см от выхода завихрителя и через которую непосредственно впрыскивается алюмо-водяная смесь в поток. Газ отводится из системы через сходящееся до радиуса 0.6 см сопло, которое переходит в трубку длиной 4.5 см.

Проанализировано несколько случаев расположения и формы электродов: два толстых сплошных цилиндрических электрода, толстый сплошной анод и тонкий сплошной катод, толстый сплошной анод и трубчатый катод и тонкий сплошной анод и трубчатый катод. Численное моделирование показало, что существует комбинация формы и расположения электродов, при которой практически отсутствует противоток и энергия передается вниз по потоку. Такая форма может быть достигнута с помощью комбинации тонкого анода и трубчатого катода, расположенного на выходе из разрядной трубки, что подтверждено экспериментально.

Газовая динамика многокомпонентного реагирующего потока описывалась при помощи модели смешения с применением RANS-подхода (уравнения Навье–Стокса, осредненные по Рейнольдсу):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = \\ = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{\text{eff}} \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right) \right], \quad (1) \\ P = \frac{\rho T}{M}, \quad E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{v^2}{2}. \end{aligned}$$

По индексам  $i, j, k$  в уравнениях (1) и уравнении для энергии выполняется суммирование ( $i, j, k = 1, 2, 3$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial[v_i(\rho E + P)]}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \kappa_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ v_i \mu_{\text{eff}} \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{2\delta_{ij}}{3} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right) \right] + \\ + \nabla \left( \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{j}_i \right) + N, \end{aligned}$$

где  $E, P$  и  $T$  – объемная плотность энергии, давление и температура газа;  $N$  – объемная плотность мощности источника нагрева;  $c_p$  – теплоемкость при постоянном давлении;  $\mu_t, \mu_{\text{eff}}$  – коэффициенты турбулентной и эффективной вязкости;  $\kappa_{\text{eff}}$  – коэффициент эффективной теплопроводности,  $M$  – молярная масса смеси.

Для молярной концентрации  $i$ -й компоненты значение массовой доли каждой компоненты  $Y_i$  определялось на основе решения системы

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla(\rho v Y_i) = -\nabla \mathbf{j}_i + R_i, \quad (2)$$

где  $R_i$  – слагаемое, ответственное за генерацию  $i$ -й компоненты в ходе химических реакций;  $\mathbf{j}_i$  – диффузионный поток. В уравнение для энергии включено слагаемое, описывающее диффузионный перенос энтальпии  $h_i$ .

Оценки и молекулярно-динамические расчеты [7, 8] показывают, что для не крупных частиц алюминия разрушение поверхностного слоя и испарение происходят очень быстро, что позволяет рассматривать алюминий как полностью находящийся в жидкой или газовой фазе. Вся информация о стимулированной реакции окисления алюминия изложена в работах [5, 9, 10].

В данном расчете в качестве рабочей смеси рассматривалась смесь водяного пара с алюминием. Набор использованных в расчете реакций выбран в соответствии с результатами работ [11–17]. Соответствующие константы скоростей реакций, представленные в виде

$$k(T) = A \left( \frac{T}{298} \right)^n e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в К, приведены в таблице.

Схема соответствует конечному этапу формирования разряда в водяных парах, когда наработка металлических частиц велика и основным источником нагрева плазмы являются экзотермические реакции, идущие между металлическими частицами и водородом. Температура нейтральной компоненты достигает 4000 К, так что в разряде имеет ме-

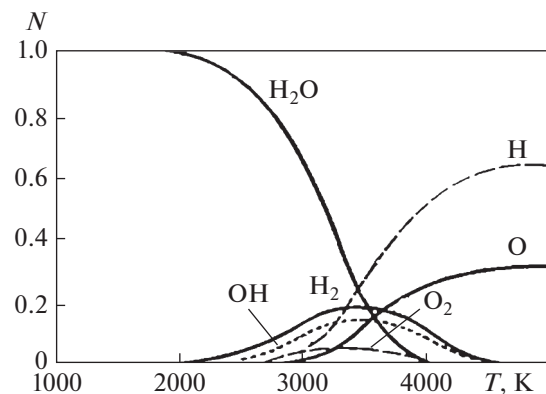


Рис. 7. Относительное содержание продуктов термической диссоциации водяного пара по данным [9].

## Газофазные реакции и константы их скоростей

Реакция	$A, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$n$	$E_a, \text{кДж}$
$\text{Al} + \text{O} + \text{O}_2 = \text{AlO} + \text{O}_2$	$3.30 \times 10^{17}$	-1	0
$\text{Al} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlO} + \text{H}_2\text{O}$	$8.40 \times 10^{17}$	-1	0
$\text{Al} + \text{O} + \text{H}_2 = \text{AlO} + \text{H}_2$	$3.30 \times 10^{17}$	-1	0
$\text{Al} + \text{O}_2 = \text{AlO} + \text{O}$	$2.31 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{AlO} + \text{O}_2 = \text{AlO}_2 + \text{O}$	$4.62 \times 10^{14}$	0	83166480
$\text{O}_2 + \text{M} = \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$1.20 \times 10^{14}$	0	$4.51 \times 10^8$
$\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	$9.80 \times 10^{24}$	-2.5	$4.93 \times 10^8$
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{O} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.20 \times 10^{19}$	-1	$4.93 \times 10^8$
$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH} + \text{H}$	$3.24 \times 10^8$	1.5637	9106929
$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlO} + \text{H}_2$	$6.29 \times 10^{10}$	0.8406	9670347
$\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	$6.20 \times 10^{16}$	-0.6	0
$\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	$4.71 \times 10^{18}$	-1	0
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$1.59 \times 10^{17}$	0.927	70568520
$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	$3.87 \times 10^4$	2.7	26188965
$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2.16 \times 10^8$	1.51	14393751
$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2.10 \times 10^8$	1.4	-1659507
$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$	$1.05 \times 10^{14}$	0.23	648180
$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.40 \times 10^{23}$	-2	0
$\text{H} + \text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$8.34 \times 10^{15}$	0	0
$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.00 \times 10^{20}$	-1	0
$\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$	$3.95 \times 10^{14}$	0	$4.46 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.60 \times 10^{17}$	0	$4.78 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{H} + \text{OH} + \text{O}_2$	$3.50 \times 10^{15}$	0	$4.4 \times 10^8$
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$7.00 \times 10^{17}$	-0.8	0
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$2.70 \times 10^{18}$	-1	0
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$2.09 \times 10^{18}$	-0.8	0
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.56 \times 10^{18}$	-0.8	0
$\text{HO}_2 + \text{H} = 2\text{OH}$	$1.50 \times 10^{14}$	0	4198212
$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.50 \times 10^{13}$	0	2898528
$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$5.00 \times 10^{12}$	0	5896776
$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{OH}$	$2.00 \times 10^{13}$	0	0
$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.02 \times 10^{13}$	0	0
$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4.20 \times 10^{14}$	0	50109300
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.85 \times 10^{18}$	0	$1.9 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.90 \times 10^{17}$	0	$1.9 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH} + \text{O}_2$	$1.20 \times 10^{17}$	0	$1.9 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1.70 \times 10^{12}$	0	15693435
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.00 \times 10^{13}$	0	14992902
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$	$2.80 \times 10^{13}$	0	26788116
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$7.00 \times 10^{12}$	0	5997327

(Продолжение)

Реакция	$A, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$n$	$E_a, \text{кДж}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_2 + \text{O}$	$3.00 \times 10^{15}$	0	$4.08 \times 10^8$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{AlO}_2 + \text{AlO}$	$3.00 \times 10^{15}$	0	$5.31 \times 10^8$
$\text{Al}_2\text{O}_2 = 2\text{AlO}$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$4.93 \times 10^8$
$\text{Al}_2\text{O}_2 = \text{Al} + \text{AlO}_2$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$6.23 \times 10^8$
$\text{Al}_2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O} + \text{O}$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$4.36 \times 10^8$
$\text{Al}_2\text{O} = \text{AlO} + \text{Al}$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$5.57 \times 10^8$
$\text{AlO}_2 = \text{AlO} + \text{O}$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$3.7 \times 10^8$
$\text{AlOH} = \text{AlO} + \text{H}$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$4.8 \times 10^8$
$\text{AlOH} = \text{Al} + \text{OH}$	$1.00 \times 10^{15}$	0	$5.52 \times 10^8$
$\text{Al} + \text{HO}_2 = \text{AlO} + \text{OH}$	$1.33 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{Al} + \text{HO}_2 = \text{AlH} + \text{O}_2$	$1.33 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{AlO} + \text{H} + \text{M} = \text{AlOH} + \text{M}$	$1.99 \times 10^{15}$	0.5	0
$\text{Al} + \text{OH} + \text{M} = \text{AlOH} + \text{M}$	$2.16 \times 10^{15}$	0.5	0
$\text{AlOH} + \text{H} = \text{AlO} + \text{H}_2$	$2.66 \times 10^8$	0.82	65183640
$\text{Al} + \text{H} + \text{M} = \text{AlH} + \text{M}$	$9.43 \times 10^{14}$	0.5	0
$\text{AlH}_2 = \text{AlH} + \text{H}$	$1.46 \times 10^{15}$	0	$1.94 \times 10^8$
$\text{AlH}_3 = \text{AlH} + \text{H}_2$	$1.48 \times 10^{13}$	0	$2.56 \times 10^8$
$\text{AlH} + \text{H} = \text{Al} + \text{H}_2$	$7.15 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{AlH}_2 + \text{H} = \text{AlH} + \text{H}_2$	$2.00 \times 10^{13}$	0	0
$\text{AlH}_3 + \text{H} = \text{AlH}_2 + \text{H}_2$	$4.75 \times 10^9$	1.5	0
$\text{AlOH} + \text{O} = \text{AlO} + \text{OH}$	$7.53 \times 10^{12}$	0.5	36979500
$\text{AlO} + \text{OH} + \text{M} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{M}$	$2.62 \times 10^{15}$	0.5	0
$\text{AlO} + \text{AlH} = \text{AlOH} + \text{Al}$	$2.54 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{AlO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{M}$	$2.19 \times 10^{15}$	0.5	0
$\text{AlOH} + \text{O} + \text{M} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{M}$	$2.94 \times 10^{15}$	0.5	0
$\text{AlO} + \text{HO}_2 = \text{AlOH} + \text{O}_2$	$2.19 \times 10^{14}$	-0.08	-290850
$\text{AlOH} + \text{HO}_2 = \text{AlO}_2\text{H} + \text{OH}$	$3.76 \times 10^{13}$	0.14	0
$\text{AlO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{OH}$	$2.63 \times 10^2$	3.26	28503300
$\text{AlO}_2 + \text{H}_2 = \text{AlO}_2\text{H} + \text{H}$	$4.62 \times 10^{10}$	1.39	24431400
$\text{AlO}_2 + \text{OH} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{O}$	$2.57 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{AlO}_2\text{H} + \text{O} = \text{AlOH} + \text{O}_2$	$2.14 \times 10^{13}$	0.17	0
$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$6.40 \times 10^{17}$	-1	0
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$	$9.72 \times 10^{16}$	-0.6	0
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.00 \times 10^{19}$	-1	0
$\text{H} + \text{H} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{H}$	$3.20 \times 10^{15}$	0	0
$\text{H}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$5.88 \times 10^{18}$	-1.1	$4.36 \times 10^8$
$\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H} + \text{H}_2$	$3.46 \times 10^{14}$	0	$4.02 \times 10^8$
$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{H} + \text{O}_2$	$3.46 \times 10^{14}$	0	$4.02 \times 10^8$
$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$8.48 \times 10^{19}$	-1.1	52530
$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{OH} + \text{OH}$	$5.75 \times 10^{13}$	0	75222120

(Окончание)

Реакция	$A, \text{см}^3 \text{с}^{-1} \text{моль}^{-1}$	$n$	$E_a, \text{кДж}$
$\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$	$1.87 \times 10^{14}$	0	86698230
$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2.53 \times 10^{18}$	0.48	14127000
$\text{O} + \text{OH} = \text{H} + \text{O}_2$	$8.91 \times 10^{12}$	0	-2085810
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$8.65 \times 10^{14}$	-0.24	68142000
$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$5.10 \times 10^4$	2.67	26259600
$\text{OH} + \text{H} = \text{O} + \text{H}_2$	$4.88 \times 10^3$	2.8	16204500
$\text{HO}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.80 \times 10^{15}$	0	$1.91 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{OH}$	$5.60 \times 10^{13}$	0.17	$3.04 \times 10^8$
$2\text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}$	$1.20 \times 10^{13}$	0	$1.68 \times 10^8$
$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$	$1.94 \times 10^{14}$	0	$2.47 \times 10^8$
$\text{O}_2 + \text{OH} = \text{O} + \text{HO}_2$	$2.23 \times 10^{13}$	0	$2.2 \times 10^8$
$\text{H}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$3.01 \times 10^{13}$	0	$1.09 \times 10^8$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.40 \times 10^{14}$	0	$3.37 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.80 \times 10^{13}$	0	$1.37 \times 10^8$

сто практически полная термическая диссоциация водяного пара (рис. 7). Это дает возможность не рассматривать плазмохимическую кинетику, что сильно упрощает расчет. Численное моделирование нестационарного трехмерного турбулентного закрученного потока было выполнено с использованием пакета программ ANSYS FLUENT 15.0, который решает основные уравнения по методу конечных объемов. Для пространственной дискретизации плотности, импульса, энергии и турбулентных величин используется схема второго порядка. Применение схем высшего порядка не изменило скоростей и профилей концентрации.

Диффузионные члены рассчитывались с использованием центральной разностной схемы второго порядка точности. Значения давления на гранях интерполируются с использованием схемы PRESTO! из-за вихревого характера потока.

Вид коэффициентов  $\mu_{\text{eff}}$  и  $\kappa_{\text{eff}}$  определяется применяемой моделью турбулентности. Здесь для замыкания системы (1), (2) применялась модель турбулентности Спаларта–Аллмараса [18] в модификации, позволяющей учитывать кривизну линий тока. Выбор этой модели обосновывается рядом численных экспериментов, продемонстрировавших хорошее согласие с экспериментальными данными [19, 20]. Изменения давления в реакторе не превышают нескольких процентов, и зависимость скоростей реакций от давления можно пренебречь. На входах завихрителя задавался массовый расход газа в 2 г/с и его температура  $T = 300 \text{ К}$ . Массовый расход через осевой подвод устанавливался равным 1 г/с, а массовая доля алюминия – 0.01. Давление газа на выходе из трубы при-

равнивалось атмосферному. На боковых стенках и поверхностях электродов ставились условия прилипания.

С учетом незначительного содержания частиц алюминия и их ультра- и нанодисперсного размера дополнительно принималось допущение о равенстве скоростей и температур газовой и конденсированной фаз. При этом влияние фазовых переходов в уравнении неразрывности не учитывалось.

Расчетная сетка состояла из  $4 \times 10^6$  (от  $3.7 \times 10^6$  до  $4.3 \times 10^6$ ) ячеек, около стенок была структурированной и сгущалась для минимизации влияния численной диффузии и устойчивого расчета структуры течений с большими градиентами. Дальнейшее ее измельчение не приводило к изменению результатов более чем на 1–2%. Сетка состоит из гексаэдрических ячеек. Максимальная скошенность ячеек равна 0.9, минимальная ортогональность – 0.10. Средние значения ортогональности и скошенности равны 0.60 и 0.20 соответственно. Такие показатели являются достаточными для проведения расчета рабочих режимов в реакторе. У сетки нет инфляции по границам, так как ячейки достаточно мелкие и для начального этапа расчета инфляция не нужна.

Для связи поля скоростей с полем давления при расчете несжимаемых течений широко используется процедура SIMPLE. Согласно этому методу, сначала задается некоторое приближенное поле давления, с использованием которого определяется приближенное поле скоростей. Затем решается так называемое уравнение для поправки давления, которое выводится из уравнений неразрывности



и движения. С учетом данной поправки давления определяется поправка к полю скоростей. После этого решается уравнение переноса для других величин (температура, турбулентность и др.). Эта процедура итеративно повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто условие сходимости решения. Основным критерием сходимости является достижение выполнения уравнения неразрывности с заданной точностью, также проверяются невязки поля скоростей и остальных величин, для которых решаются уравнения (1), (2). Сходимость расчета контролировалась с использованием мониторинга невязок и выполнением условия сохранения массового расхода газа. Обработка результатов и визуализация решений проводились в пакете Ansys CFD-post.

Результаты расчетов полей аксиальной скорости, температуры и молярной концентрации некоторых компонент смеси показаны на рис. 8–10.

Все рисунки соответствуют вкладываемой в разряд мощности, равной 1000 Вт.

На рис. 8 показано, что при создании оптимальной конфигурации установки практически удалось исключить появление зон противотока, наличие которых отрицательно сказывается на эффективности установки, так как приводит к заметному нагреву элементов конструкции. Газовая смесь в центре прогревается до высоких температур порядка 4000 К (рис. 9), что совпадает с экспериментальными данными [5].

На выходе концентрация водорода в соответствии с расчетами равна 10.24 мг/с. В эксперименте наблюдалась выходная концентрация водорода 15.78 мг/с. Таким образом, есть доста-

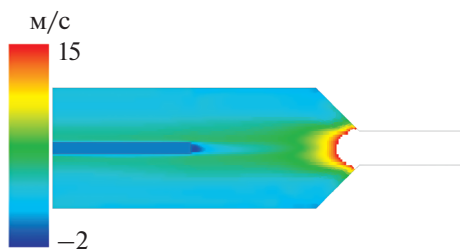


Рис. 8. Распределение аксиальной скорости потока, м/с.

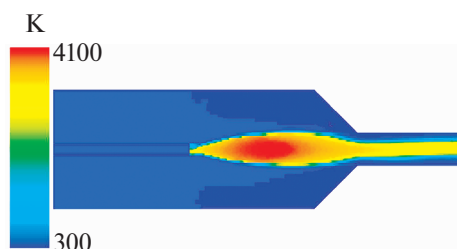


Рис. 9. Распределение температуры потока, К.

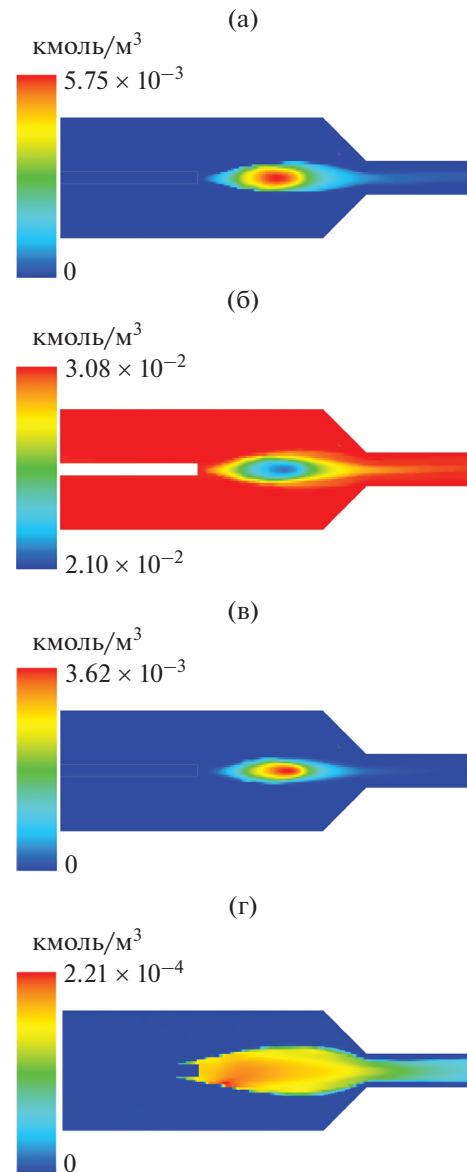


Рис. 10. Распределение молярной концентрации атомарного водорода в потоке (а), водяного пара (б), атомарного кислорода (в), алюминия (г).

точно удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных.

Кроме того, видно, что горение разряда продолжается и в выводящей трубке, что тоже совпадает с экспериментальными данными. Концентрации реагирующих компонент смеси (рис. 10), кроме водяного пара (рис. 9), объяснимо имеют максимальные значения в разрядной области.

Суммарная через выходное отверстие мощность составила 2153 Вт при подаваемых 1000 Вт. Таким образом, коэффициент преобразования энергии COP в рамках данного расчета равен  $COP \approx 2.15$ , что качественно совпадает с экспериментальными результатами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований гетерогенного разряда в смеси водяных паров и микрочастиц алюминия в закрученном потоке при атмосферном давлении. Создан диагностический комплекс, позволяющий измерять параметры плазмы и потока. Найдены электронная и газовая температуры, концентрация электронов в плазме установки, определена величина избытка тепловой мощности СОР.

Теоретически найдена комбинация формы и расположения электродов, при которой практически отсутствует противоток и энергия передается вниз по потоку. Создана математическая модель кинетики плазмохимических реакций для расчета рабочих режимов в реакторе при использовании разряда на водяных парах с частицами алюминия. Выполнено численное моделирование вихревого потока чистого водяного пара с частицами алюминия в присутствии источника нагрева. Вместо алюминия возможно использование порошков и других металлов, например никеля. Получены пространственно-временные распределения параметров потока, таких как скорость, температура и давление, а также распределения концентраций компонентов разрядной смеси.

Работа поддержана Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам и научным организациям в сфере научной деятельности (проект № FSSS-2020-0014).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palo D.R., Dagle R.A., Holladay J.D.* Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 10. P. 3992.
2. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В.* Энергосберегающее, экологически чистое получение водорода из углеводородного сырья // *Нефтегазохимия.* 2016. № 3. С. 10.
3. *Шейндлин А.Е.* Алюмоводородная энергетика // *Вестн. РАН.* 2010. Т. 80. № 3. С. 218.
4. *Bityurin V.* Assessment of Characteristics of MHD Generators on Aluminum Oxidation Products // *AIAA Paper* 2011–1074.
5. *Klimov A., Bityurin V., Grigorenko A. et al.* Plasma Assisted Combustion of Heterogeneous Fuel in High-Speed Airflow // *AIAA Paper.* 2009–1411.
6. *Klimov A., Kazanskii P., Belov N., Tolkunov B., Zavershinskii I., Molevich N.* Thermal Energy Release and Hydrogen Production in Swirl Heterogeneous Plasma-chemical Reactor // *J. Phys.: Conf. Series.* 2018. V. 1112. P. 012024.
7. *Starik A.M., Kuleshov P.S., Sharipov A.S., Titova N.S., Tsai C.-J.* Numerical Analysis of Nanoaluminum Combustion in Steam // *Combust. Flame.* 2014. V. 161. № 6. P. 1659.
8. *Campbell T.J., Aral G., Ogata S., Kalia R.K., Nakano A., Vashista P.* Oxidation of Aluminum Nanoclusters // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. № 20. 205413.
9. *Битюрин В.А., Григоренко А.В., Ефимов А.В., Климов А.И., Коршунов О.В., Курузов Д.С., Чиннов В.Ф.* Спектральный и кинетический анализ газоразрядной гетерогенной плазмы в потоке смеси Al, H<sub>2</sub>O, Ar // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 1. С. 3.
10. *Битюрин В.А., Климов А.И., Коршунов О.В., Чиннов В.Ф.* Кинетическая модель окисления Al парами воды в гетерогенной плазме. Газофазная кинетика // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 5. С. 657.
11. *Куреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1975. 536 с.
12. *Ibragimova L.B., Smekhov G.D., Shatalov O.P.* Recommended Rate Constants of Chemical Reactions in an H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Gas Mixture with Electronically Excited Species O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ), O(<sup>1</sup>D), OH(<sup>2</sup>Σ) Involved. M.: Institute of Mechanics of Lomonosov Moscow State University, 2003. 31 p. <https://bit.ly/3tINoCB>
13. *Старик А.М., Савельев А.М., Титова Н.С.* Особенности воспламенения и горения композитных топлив, содержащих наночастицы алюминия (обзор) // *ФГВ.* 2015. Т. 51. № 2. С. 64.
14. *Washburn E.B., Trivedi J.N., Catoire L., Beckstead M.W.* The Simulation of the Combustion of Micrometer-sized Aluminum Particles with Steam // *Combust. Sci. Tech.* 2008. V. 180. P. 1502.
15. *Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыркин Д.И.* Кинетическая модель окисления Al в гетерогенной алюмо-водяной плазме. Отрицательные ионы // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 2. С. 189.
16. *Бычков В.Л., Юровский В.А.* Моделирование пучковой плазмы паров воды // *ТВТ.* 1993. Т. 31. № 1. С. 8.
17. *Битюрин В.А., Климов А.И., Коршунов О.В., Чиннов В.Ф.* Кинетическая модель окисления Al парами воды в гетерогенной плазме. Гетерофазная кинетика // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 1. С. 23.
18. *Spalart P.R.* Strategies for Turbulence Modelling and Simulations // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2000. V. 21. P. 252.
19. *Gorburnova A., Klimov A., Molevich N., Moralev I., Porfiriev D., Sugak S., Zavershinskii I.* Precessing Vortex Core in a Swirling Wake with Heat Release // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2016. V. 59. P. 100.
20. *Завершинский И.П., Климов А.И., Молевич Н.Е., Сугак С.С.* Акустически индуцированное формирование спиральных структур в закрученном потоке аргона в присутствии импульсно-периодического ВЧЕ-разряда // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 3. С. 472.