

УДК 544.45; 544.772

ДИНАМИКА И ГЛУБИНА КОНВЕРСИИ ВОДЯНОГО ПАРА В ВОДОРОД ПРИ СГОРАНИИ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

© 2025 г. В. Б. Сторожев*, А. Н. Ермаков

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

**E-mail: storozhev@chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 09.07.2024

Принята в печать 22.07.2024

В работе приводятся результаты численного моделирования процесса наработки водорода при сгорании ансамбля наночастиц алюминия в парах воды. В расчетах предполагалось, что конфигурация оксидного покрытия на наночастицах алюминия при температуре плавления оксида и выше является наиболее выгодной с термодинамической точки зрения (оксидная “шапка”). Проведенные численные эксперименты выявили влияние на глубину конверсии водяного пара в водород размеров частиц алюминия, стехиометрии реагентов, а также массовой доли оксидного покрытия. Найдено, что, несмотря на выраженную экзотермичность и сопутствующие высокие температуры ($T \approx 3000$ К и выше), рассматриваемый процесс обеспечивает значительную глубину конверсии водяного пара в водород. При этом оксидное покрытие в начальный момент времени горения достаточно слабо влияет на выход водорода, а скорость процесса сгорания хотя и уменьшается с увеличением массовой доли оксида в системе в начальный момент времени, но также не слишком выражено.

Ключевые слова: горение, наночастицы алюминия, водяной пар, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X25020061

1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярный водород в настоящее время принято рассматривать в качестве перспективного и универсального энергоносителя [1]. Доступные в настоящее время коммерческие технологии производства H_2 , – реформинг природного газа, газификация угля и многие другие [2–6] сопряжены с выбросами в атмосферу парникового диоксида углерода. Поэтому в последние годы растет интерес к разработкам эффективных и низкоуглеродных (“зеленых”) технологий получения водорода. В работах [7, 8] в качестве перспективных рассматриваются технологии, базирующиеся на сгорании металлического алюминия в воде/водяном паре [9–13]. Генерируемый в этих процессах высокоэнтальпийный водород предполагается использовать в том числе в качестве рабочего тела для производства электроэнергии в процессе прямого магнетогидродинамического (МГД) преобразования энергии [7]. При этом отмечается, что возврат продуктов горения алюминия в цикл

его производства снимает необходимость в расширении объемов добычи бокситов [7, 8]. Наряду с этим предлагается использовать данный процесс для стабилизации пламени при сжигании водоугольных суспензий [14].

В литературе имеются многочисленные публикации, посвященные исследованиям динамики и механизма сгорания порошковых металлов. Это объясняется широким применением порошков бора, магния, алюминия и других в качестве ингредиентов и основных компонентов топлив ракетных двигателей [13–18]. При этом интерес исследователей смещается к изучению сгорания наноразмерных частиц, что обусловлено возможностью интенсификации рабочего процесса [10, 13]. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, модель горения частиц алюминия до сих пор является предметом дискуссий. В частности, это относится и к механизму формирования конденсированной фазы оксида алюминия (κ -фазы) в процессе сгорания последнего. В боль-

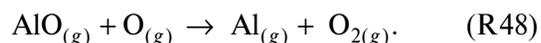
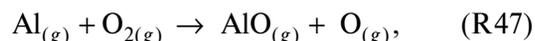
шинстве известных моделей процесс формирования конденсированного Al_2O_3 принято рассматривать как брутто-реакцию: $\text{Al}_2\text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(c)}$ (см., например, работы [10, 19]). Здесь и далее индексы “g” и “c” обозначают соответственно газовую и конденсированную фазы. Это достаточно схематичное описание фазовых преобразований в реагирующей системе, не позволяющее получить исчерпывающую информацию о динамике процесса горения.

Расчеты, результаты которых представлены в настоящей работе, проводились на основе модели, детально описывающей все основные стадии процесса сгорания наночастиц алюминия в парах воды: испарение частиц алюминия с учетом формирования на них оксидного покрытия в результате реакций окисления алюминия; газофазные реакции; формирование κ -фазы в виде аэрозольных частиц оксида алюминия. Отметим, что значительная часть общего тепловыделения при сгорании порошков алюминия приходится на формирование κ -фазы, что говорит о важности детального рассмотрения этого процесса. Что касается другого фазового перехода в реагирующей системе (испарение частиц алюминия), то он сопровождается формированием оксидного покрытия на поверхности частиц, и влияние этого процесса на динамику горения неоднозначно. Этот процесс (как и наличие начального оксидного покрытия) может, с одной стороны, понизить скорость испарения Al с поверхности за счет уменьшения эффективной поверхности испарения, а с другой — увеличить ее за счет дополнительного тепловыделения при образовании оксида на частице Al, что может повлиять на динамику и глубину процесса образования водорода. Цель настоящей работы — численная оценка влияния на конверсию водяного пара в водород начальных условий процесса сгорания ансамбля наночастиц алюминия в парах воды (размеров частиц, стехиометрический состав реагентов, а также массовой доли оксидного покрытия).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты динамики и глубин конверсии в водород при сгорании монодисперсных наноразмерных частиц алюминия в парах воды выполнялись в рамках единой модели, описанной ранее в работах [12, 20]. Данная модель включает мате-

матическое описание следующих процессов: испарение частиц алюминия; газофазные химические реакции; формирование конденсированной фазы оксида алюминия (κ -фазы), включающее нуклеацию (образование зародышей конденсированной фазы), рост частиц и их коагуляцию. Формирование частиц κ -фазы в данной модели учитывается как за счет конденсации газовых молекул Al_2O_3 на частицах оксида алюминия, так и в результате гетерогенных химических реакций на их поверхности с участием субоксидов алюминия. Модель также включает математическое описание процесса формирования оксидного покрытия на испаряющихся частицах алюминия [21]. Динамика газофазных химических реакций описывалась 46 кинетическими уравнениями [12] для 16 индивидуальных компонентов ($\text{Al}_{(c)}$, $\text{Al}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{AlO}_{(g)}$, $\text{AlO}_{2(g)}$, $\text{AlOH}_{(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{2(g)}$, $\text{AlH}_{(g)}$, $\text{H}_{(g)}$, $\text{O}_{(g)}$, $\text{OH}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(c)}$). В сравнении с представленным в работе [12] список газофазных химических реакций в данных расчетах расширен за счет учета двух обратимых газофазных реакций:



Нумерация реакций соответствует их нумерации в списке всех газофазных реакций, входящем в модель горения [12].

Динамика химических реакций на поверхности аэрозольных частиц оксида алюминия с участием субоксидов алюминия описывалась с помощью 24 кинетических уравнений для гетерогенных реакций [20]. Значения их кинетических параметров задавались в расчетах теми же, что и в работах [12, 20, 21].

В представленной работе рассматривается высокотемпературное горение наноразмерных частиц, т.е. условия, в которых скорость испарения алюминия с поверхности частиц значительна. По этой причине основную роль в процессе горения играют газофазные химические реакции, а также процесс формирования κ -фазы оксида алюминия. Наряду с газофазной моделью горения наночастиц алюминия существует и альтернативный подход, в основе которого лежит рассмотрение процесса горения с участием лишь гетерогенных химических реакций. Эта модель справедлива, однако, при более низких температурах. Граница применимости каждой из моделей до-

вольно размытая, но при температурах 2300 К и выше горение можно считать, по-видимому, высокотемпературным. В этой области температур давление паров алюминия достаточно высокое и, соответственно, высока скорость испарения частиц. Имеется достаточное количество исследований, подтверждающих, что модель горения при высоких температурах газозная (см. работы [10, 11] и ссылки в них). Так, в работе [22] из сопоставления данных о размерах исходных частиц алюминия и образующихся в результате горения частиц оксида алюминия сделан вывод о газозном характере горения частиц.

В последние годы появились новые данные о динамике высокотемпературных гетерогенных химических реакций при сгорании алюминия [23], а также прямые свидетельства протекания окислительных реакций в газовой фазе при горении наночастиц. Так, в работе [24] сообщалось о регистрации атомарного алюминия при воспламенении наночастиц Al диаметром 80 нм за отраженной ударной волной в смеси O_2 –Ar. В работах [9–11] представлены результаты расчетов динамики газозных химических реакций с участием атомов алюминия, субоксидов и водяного пара.

В данной работе численные расчеты динамики процесса горения проводились в предположении, что система находится при постоянном давлении (атмосферном) и отсутствует теплообмен с внешней средой (адиабатические условия). Задача решалась в следующей постановке: в момент времени $t = 0$ в систему вводится смесь монодисперсных частиц алюминия, водяного пара и инертного газа (аргона). Доля аргона в газовой смеси при $t = 0$ составляла 20%. Все компоненты смеси нагреты до температуры T_0 . Соотношение концентраций реагирующих компонентов (алюминия и воды) наряду со стехиометрическим: $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 2 : 3$, задавалось равным 1 : 3 и 3 : 3. Численные эксперименты выполнялись для частиц алюминия радиусом 50 и 100 нм.

В реальных условиях частицы алюминия покрыты защитным оксидным слоем. При температурах ниже точки плавления оксида частица алюминия имеет твердофазный защитный слой. При температурах выше или близких к точке плавления оксида алюминия (≈ 2300 К) последний находится в жидкой фазе. Следует отметить, что температура плавления наноразмерных структур некоторого вещества может быть гораздо ниже

точки плавления его массивного образца. Эта температура зависит от размера наноструктуры, наличия контакта с внешней поверхностью и величины удельной межфазной свободной энергии на ее поверхности [25, 26]. Поэтому в реальных условиях плавление оксидной оболочки частицы алюминия может происходить и при температурах, более низких, чем 2300 К. Пусть δ_{ox} – толщина начального равномерного оксидного покрытия на наноразмерной частице алюминия до его перехода в состояние с минимальной свободной энергией. Фигурирующие ниже абсолютные значения величин δ_{ox} даются в данной работе в пересчете на жидкую фазу оксида алюминия, и их значения полагаются одинаковыми для частиц Al рассматриваемых размеров.

В приводимых ниже результатах расчетов полагалось, что жидкофазный оксидный слой имеет форму “шапки”. Алгоритм определения конфигурации жидкофазного оксидного покрытия наночастицы алюминия описан в работе [21]. Он базируется на утверждении, что наиболее вероятная конфигурация системы “частица алюминия – оксидное покрытие” отвечает минимуму свободной энергии. Опытным свидетельством формирования “шапки” по ходу процесса сгорания служат фотографии недогоревших микронных частиц алюминия (см., например, работы [27, 28]).

На рис. 1 представлены температура реагирующей смеси (а) и мольные доли x молекулярного и атомарного водорода (б) как функции времени t при горении ансамбля наночастиц алюминия в парах воды. Начальные данные: радиус частиц алюминия $R_{Al} = 50$ нм; соотношение концентраций алюминия и воды стехиометрическое: $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 2 : 3$; толщина равномерного начального оксидного слоя $\delta_{ox} = 5$ нм. Вертикальные штриховые линии на рис. 1а и 1б соответствуют времени завершения процесса испарения частиц алюминия (t_{vap}), причем для данных условий горения $t_{vap} = 2.07 \cdot 10^{-4}$ с.

В адиабатических условиях температура смеси и концентрации компонентов стремятся к термодинамически равновесным значениям. Конечное время расчета определялось из условия, что отличие температура смеси на границе заданного интервала времени от равновесной температуры составляет менее 1 град. Так, при $t = 1$ с температура смеси равна $T_1 = 3337.5$ К, в то время как термодинамически равновесная температура смеси (T_{eq}),

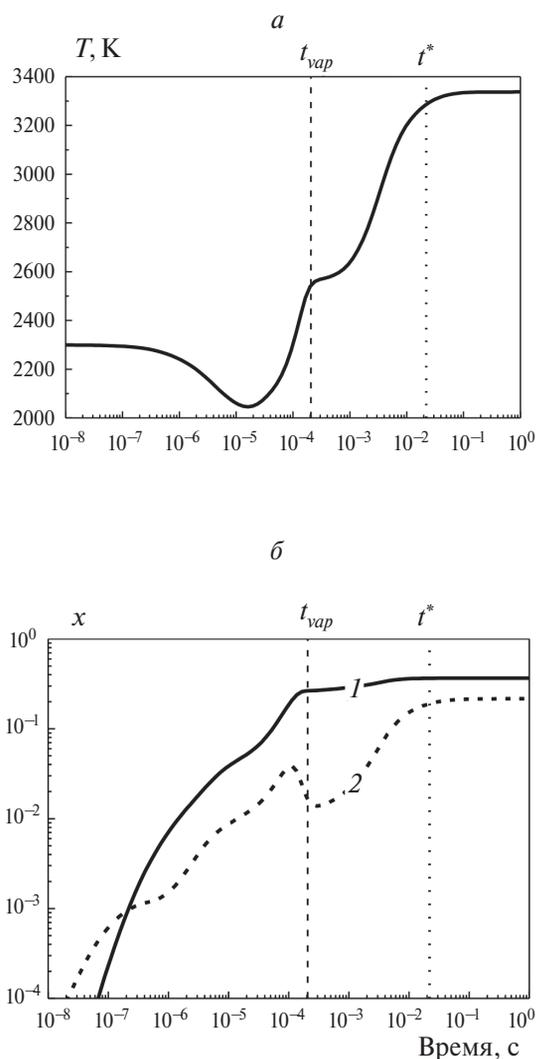


Рис. 1. Зависимость от времени температуры T реагирующей смеси (а) и мольных долей x (б) молекулярного (кривая 1) и атомарного (кривая 2) водорода.

полученная экстраполяцией данных при $t \rightarrow \infty$, равна $T_{eq} = 3337.6$ К, т.е. при рассматриваемых условиях горения к моменту времени $t = 1$ с температура практически достигает равновесного значения. Отметим в этой связи, что эффективность МГД-генератора повышается с ростом температуры смеси и концентрации молекулярного водорода, являющегося рабочим телом.

Как отмечалось, температура смеси и концентрации компонентов асимптотически стремятся к равновесным значениям при $t \rightarrow \infty$. Поэтому время горения является неопределенной величиной. Это затрудняет сравнение скоростей горения смеси для различных начальных условий. В данной работе во избежание этого рассматривалось условное время горения t^* , при котором горячая

смесь достигает некоторой температуры T^* , удовлетворяющей следующему условию:

$$(T^* - T_0) / (T_{eq} - T_0) = 0.95. \quad (1)$$

Для указанных выше начальных условий согласно (1) $T^* = 3286$ К, а условное время горения составляет $t^* = 2.20 \cdot 10^{-2}$ с (см. вертикальные пунктирные линии на рис. 1). Мольные доли x молекулярного и атомарного водорода при $t = t^*$ равны соответственно $x_{H_2} = 0.365$ и $x_H = 0.190$, а их абсолютные концентрации ($[H_{2(g)}]$ и $[H_{(g)}]$) равны соответственно 1.67 и 0.87 моль/м³. Кривая зависимости температуры от времени на рис. 1а показывает, что наибольший темп подъема температуры наблюдается после “температурной ямы”, обусловленной испарением частиц алюминия. Максимальная интенсивность тепловыделения при временах в интервале между t_{vap} и t^* , вызвана ускорением как газофазных химических реакций, так и процесса формирования конденсированной фазы оксида алюминия в виде аэрозольных частиц.

Как указывалось выше, параметр t^* (условное время горения) вводится для сравнения результатов расчетов, полученных при различных начальных условиях. Применение этого параметра для определения скорости горения на базе представленной модели, строго говоря, некорректно, поскольку значение t^* определяется произвольно выбранным коэффициентом в правой части уравнения (1). В то же время сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными представляет определенный интерес. Поэтому в работе [12], где подробно описывалась модель горения, применяемая и в настоящей работе, мы провели сравнение скорости горения, полученной в расчетах с использованием параметра t^* , с экспериментальными данными [9]. Но авторы работы [29] посчитали не только эти экспериментальные данные некорректными, но и привели данные из других работ, где скорости горения отличаются от расчетной. Этот факт послужил аргументом для критики всей модели в целом. Мы согласны с тем, что указанный выше критерий является слишком жестким, учитывая его произвольные параметры. В работе [20] мы ответили на критику и предложили использовать интервал оценочных значений времени горения для сравнения с экспериментальными данными. Левая граница этого интервала соответствует моменту времени с максимальной скоростью роста температуры, а правая —

Таблица 1. Влияние толщины начального оксидного слоя на некоторые характеристики процесса горения ($R_{Al} = 50$ нм)

δ_{ox} , нм	M_{ox}/M_{Al}	t_{vap} , с	t^* , с	$T(t^*)$, К	x_{H_2} при $t = t^*$	x_H при $t = t^*$	T , К при $t = 1$ с	x_{H_2} при $t = 1$ с	x_H при $t = 1$ с
0	0	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	3318	0.368	0.213	3372	0.368	0.241
5	0.503	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	3286	0.365	0.190	3337	0.366	0.216
10	1.11	$2.38 \cdot 10^{-4}$	$3.01 \cdot 10^{-2}$	3250	0.360	0.167	3300	0.362	0.189
15	1.82	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$4.31 \cdot 10^{-2}$	3203	0.355	0.141	3251	0.359	0.161

условному времени горения t^* . Для начальных условий горения, представленных в работе [12], значения левой и правой границ указанного интервала времени равны соответственно $2.5 \cdot 10^{-4}$ и 0.06 с. В этот достаточно узкий интервал времени попадают значения времени горения, полученные в большинстве экспериментальных работ (см., например, [9, 10, 13, 30]). Поэтому можно сказать, что критика нашего исследования [12] в работе [29] сводится к критике критерия для оценки в модельных расчетах предполагаемого времени горения применительно к адиабатической системе.

Для оценки влияния оксидного покрытия на процессы горения и генерации H_2 введем в рассмотрение параметр M_{ox}/M_{Al} , где M_{Al} — масса наночастицы алюминия в начальный момент времени, M_{ox} — масса оксидного покрытия на этой частице. Этот параметр характеризует не только отношение массы оксида к массе частицы алюминия, но и отношение начальных концентраций оксида алюминия и алюминия в смеси, поскольку радиусы частиц Al и начальная толщина оксидного слоя δ_{ox} одинаковы для всего ансамбля наночастиц.

В табл. 1 приведены некоторые параметры, полученные в расчетах при различных толщинах начального оксидного слоя δ_{ox} . Начальный радиус частиц алюминия $R_{Al} = 50$ нм, соотношение концентраций алюминия и воды стехиометрическое: $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 2 : 3$.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что температура смеси как при $t = t^*$, так и при

$t = 1$ с, уменьшается с увеличением δ_{ox} . Это объясняется увеличением доли оксида алюминия, который является инертным компонентом в процессе горения. В то же время мольная доля H_2 как при $t = t^*$, так и при $t = 1$ с, остается практически постоянной. Концентрация атомарного водорода при этом лишь незначительно уменьшается с увеличением δ_{ox} . Наиболее существенное влияние толщина начального оксидного слоя оказывает на условное время горения t^* , т.е. на скорость горения. Так, при увеличении δ_{ox} от 0 до 15 нм величина t^* возрастает почти втрое. При этом существенно растет и значение соотношения M_{ox}/M_{Al} , достигая величины, близкой к двум. Время испарения частиц алюминия при этом также растет, однако влияние этого фактора на прирост условного времени горения t^* несущественно, так как изменение t_{vap} на два порядка меньше изменения t^* .

В табл. 2 представлены аналогичные расчетные данные, но для частиц Al с начальным радиусом, равным 100 нм. Для этих частиц также применим принятый в расчетах кинетический подход к описанию явлений переноса в используемой модели (значение числа Кнудсена $Kn \gg 1$ на интервале времени с наибольшей интенсивностью процесса горения и $Kn \approx 10$ для частиц Al в начальный момент времени). Сопоставление данных табл. 1 и 2 приводит к следующим выводам: а) зависимость выхода молекулярного водорода как от толщины начального оксидного слоя, так и от радиуса частиц Al достаточно слабая; б) условное время

Таблица 2. Влияние толщины начального оксидного слоя на некоторые характеристики процесса горения ($R_{Al} = 100$ нм)

δ_{ox} , нм	M_{ox}/M_{Al}	t_{vap} , с	t^* , с	$T(t^*)$, К	x_{H_2} при $t = t^*$	x_H при $t = t^*$	T , К при $t = 1$ с	x_{H_2} при $t = 1$ с	x_H при $t = 1$ с
0	0	$2.24 \cdot 10^{-4}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$	3317	0.369	0.212	3371	0.369	0.241
5	0.240	$2.99 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	3301	0.367	0.201	3354	0.368	0.228
10	0.503	$3.38 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-2}$	3284	0.366	0.189	3336	0.367	0.215
15	0.792	$3.84 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-2}$	3266	0.364	0.177	3316	0.366	0.202

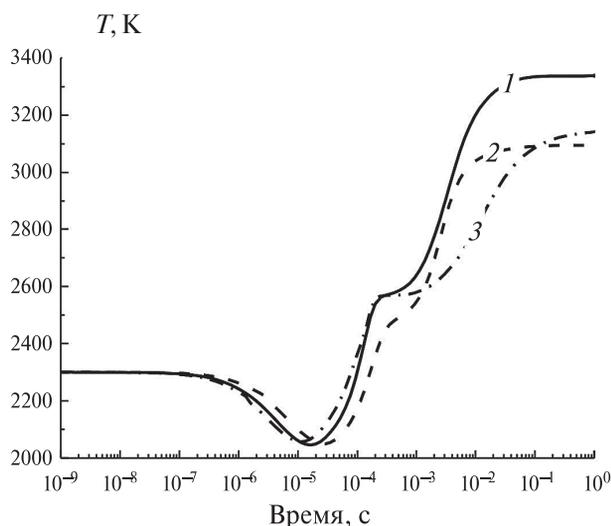


Рис. 2. Зависимость от времени температуры T реагирующей смеси при различных значениях начального соотношения концентраций алюминия и воды: 1 – $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 2 : 3$, 2 – $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 1 : 3$; 3 – $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 3 : 3$.

горения зависит не столько от толщины оксидного слоя и радиуса частицы Al, сколько от соотношения масс оксида алюминия и алюминия M_{ox}/M_{Al} в единице объема смеси. Последнее вытекает из сопоставления следующих данных: а) условное время горения t^* наночастиц Al без оксидного покрытия для частиц с $R_{Al} = 50$ и 100 нм приблизительно одинаково; б) это время приблизительно одинаково и при равенстве M_{ox}/M_{Al} . Так при $M_{ox}/M_{Al} = 0.503$ для частиц Al ($R_{Al} = 50$ и 100 нм, $\delta_{ox} = 5$ и 10 нм) время горения t^* приблизительно одинаково и равно (соответственно $2.20 \cdot 10^{-2}$ и $2.18 \cdot 10^{-2}$ с). Отметим, что время полного испарения частиц с указанными значениями R_{Al} и δ_{ox} равно соответственно $2.07 \cdot 10^{-4}$ и $3.38 \cdot 10^{-4}$ с, т.е. наблюдается существенное различие.

Кривые зависимости от времени температуры смеси, представленные на рис. 2, демонстрируют влияние начального соотношения концентраций алюминия и воды $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$ на динамику процесса горения ансамбля наночастиц алюминия

в парах воды. Начальные данные: радиус частиц алюминия $R_{Al} = 50$ нм, толщина равномерного начального оксидного слоя $\delta_{ox} = 5$ нм ($M_{ox}/M_{Al} = 0.503$). Как видно из рис. 2, начальное соотношение концентраций реагентов во многом определяет характер развития процесса горения. Наиболее высокая конечная температура и максимальная энтальпия достигаются в смесях стехиометрического состава. При этом соотношении компонентов достигается и наибольший выход водорода, если допустить стабилизацию всего атомарного водорода в его молекулярную форму при последующем снижении температуры смеси (см. табл. 3). Наши предварительные расчеты, выполненные с учетом теплоотвода из реагирующей системы и соответствующего понижения ее температуры, показали, что процесс стабилизации атомарного водорода в его молекулярную форму более предпочтителен, чем стабилизация в форме гидроксида. При этом наблюдается увеличение соотношения x_{H_2}/x_{AlOH} при понижении температуры.

Важным фактором, характеризующим процесс наработки водорода, является степень конверсии воды в молекулярный водород. Как видно из рис. 2 и табл. 3, влияние начального соотношения концентраций алюминия и воды $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$ на динамику процесса горения ансамбля наночастиц алюминия в парах воды и выход водорода довольно существенное. Согласно проведенным расчетам зависимость степени конверсии воды в молекулярный водород от соотношения $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$ также существенна. Пусть γ_{conv} – отношение числа молей H_2 , образовавшихся в результате горения, к начальному числу молей воды в некотором заданном объеме системы. Максимальное значение γ_{conv} равно единице. Проведенные расчеты дали следующие результаты. Для соотношения $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 1 : 3$ значение $\gamma_{conv} = 0.46$. Для значений соотношения $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$, равных $2 : 3$ (стехиометрическое) и $3 : 3$, значения γ_{conv} получены равными соответственно 0.70 и 0.81 . Если принять, что атомарный водород при охлаждении системы

Таблица 3. Влияние начального соотношения концентраций алюминия и воды на некоторые характеристики процесса горения

$[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$	t_{vap}, c	t^*, c	$T(t^*), K$	x_{H_2} при $t = t^*$	x_H при $t = t^*$
1 : 3	$2.93 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	3056	0.280	0.095
2 : 3	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	3286	0.365	0.190
3 : 3	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-2}$	3102	0.389	0.120

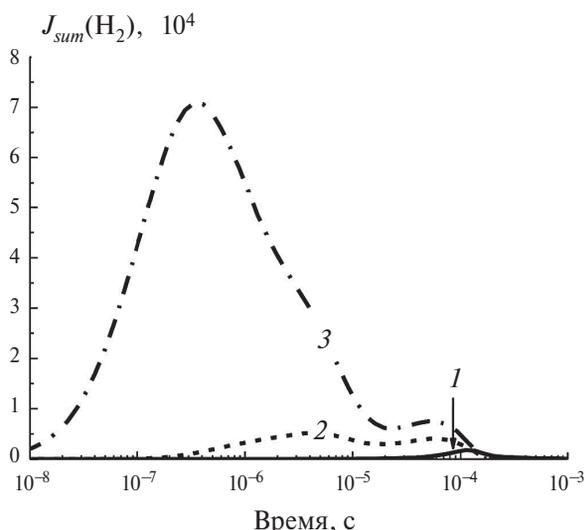
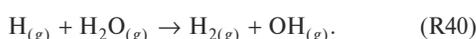
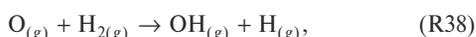
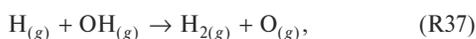


Рис. 3. Зависимость от времени скорости наработки молекулярного водорода $J_{sum}(H_2)$ за счет различных реакций: 1 – (R1) + (R2), 2 – (R37) + (R38); 3 – (R39) + (R40).

преобразуется в молекулярную форму и увеличивает тем самым долю H_2 в системе, то значения γ_{conv} увеличатся согласно расчетам до значений 0.54, 0.91, 0.95 при значениях $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$ соответственно 1:3, 2:3, 3:3. Обобщая полученные результаты, можно записать: $0.46 \leq \gamma_{conv} \leq 0.54$, $0.70 \leq \gamma_{conv} \leq 0.91$, $0.81 \leq \gamma_{conv} \leq 0.95$ при значениях $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0$ равных соответственно 1:3, 2:3 и 3:3. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение концентрации Al в системе приводит к увеличению степени конверсии воды в молекулярный водород.

Наработка молекулярного и атомарного водорода в процессе сгорания ансамбля наночастиц алюминия осуществляется в результате различных реакций. Скорости прямых и обратных реакций сближаются по мере приближения к состоянию термодинамического равновесия. Согласно расчетам наибольший вклад в генерацию молекулярного водорода вносят реакции с участием $H_{(g)}$, $OH_{(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $AlOH_{(g)}$, представленные в блоке кинетических уравнений:



(2)

На рис. 3 представлены зависимости от времени результирующих скоростей наработки молекулярного водорода $J_{sum}(H_2)$, выраженных в единицах моль \cdot м⁻³ \cdot с⁻¹, для трех пар обратимых реакций, представленных выше. Начальные данные: радиус частиц алюминия $R_{Al} = 50$ нм, толщина равномерного начального оксидного слоя $\delta_{ox} = 5$ нм, начальное соотношение концентраций алюминия и воды $[Al_{(c)}]_0 : [H_2O_{(g)}]_0 = 2 : 3$ (стехиометрическое). Как видно из рис. 3, генерация молекулярного водорода осуществляется наиболее интенсивно на начальной стадии горения до момента времени $t \approx 10^{-4}$ с. При этом доминирующим каналом наработки H_2 оказывается реакция (R40). Вклад реакций (R1) и (R37) в наработку H_2 менее существенный и прослеживается лишь в завершающей фазе указанного выше интервала времени. В дальнейшем эффективная скорость наработки водорода в этих трех реакциях замедляется, что связано с выравниванием скоростей прямых и обратных реакций. Эти выводы находятся в согласии с графиком зависимости от времени мольной доли молекулярного водорода, представленным на рис. 1б и полученным для тех же начальных условий.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматриваемый процесс горения ансамбля наночастиц алюминия в парах воды характеризуется значительной глубиной превращения реагентов в высокоэнтальпийный водород ($T \approx 3300$ К), причем глубина конверсии растет с увеличением начальной концентрации алюминия в системе. Проведенные расчеты показали также, что толщина начального оксидного покрытия на наночастицах алюминия оказывает слабое влияние на динамику горения частиц при условии наличия наиболее выгодной с термодинамической точки зрения конфигурации оксидного покрытия на частицах алюминия (жидкой оксидной “шапки”). Этот факт объясняется, в частности, тем, что оксидное покрытие влияет в основном на скорость испарения наночастиц, а этот процесс занимает лишь незначительную часть общего времени горения. Показано также, что толщина начального оксидного покрытия слабо влияет и на процесс генерации молекулярного водорода. В то же время начальное соотношение концентраций оксида алюминия и алюминия в смеси оказывает существенное влияние на динамику процесса горения, при этом практически не влияя на результат наработки молекулярного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dincer I.* // Intern. J. Hydrogen Energy 2002. V. 27. № 3. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00119-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00119-7)
2. *Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
3. *Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
4. *Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2308006X>
5. *Егоров А.Г., Тизлов А.С.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 47.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040076>
6. *Цветков М.В., Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 93.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22080143>
7. *Шейндлин А.Е., Битюрин В.А., Жук А.З. и др.* // Докл. АН. Энергетика. 2009. Т. 425. № 4. С. 484.
8. *Franzoni F., Milani M., Montorsi L. et al.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 4. P. 1548.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.107>
9. *Huang Y., Risha G., Yang V. et al.* // Proc. 43-rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. AIAA Paper 2005-738.
<https://doi.org/10.2514/6.2005-738>
10. *Starik A.M., Kuleshov P.S., Sharipov A.S. et al.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 6. P. 1659.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.00710>
11. *Старик А.М., Савельев А.М., Тутова Н.С.* // Физика горения и взрыва. 2015. № 2. С. 64.
<https://rucont.ru/efd/356326>
12. *Storozhev V.B., Yermakov A.N.* // Combust. and Flame. 2015. V. 162. № 11. P. 4129.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.013>
13. *Sundaram D., Yang V., Yetter R.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 61. P. 293.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.02.002>
14. *Valiullin T.R., Egorov R.I., Strizhak P.A.* // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 1044-1046.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02540>
15. *Price E.W., Sigman R.K.* // Progress in Astronautics and Aeronautics, V. 185: Solid Propellant Chemistry Combustion and Motor Interior Ballistics Eds. Yang V., Brill T.B., Ren W.Z., eds., N. Y. AIAA, 2000. P. 663.
<https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/4.866562>
16. *Babuk V.A., Vassiliev V.A., Sviridov V.V.* // Ibid. P. 749.
<https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/4.866562>
17. *Melcher J.C., Krier H., Burton R.L.* // J. Propul. Power. 2002. V. 18. № 3. P. 631.
<https://doi.org/10.2514/2.5977>
18. *Крайнов А.Ю., Порязов В.А., Мусеева К.М. и др.* // Инж.-физ. журн. 2021. Т. 94, №1, С. 84.
19. *Huang Y., Risha G., Yang V. et al.* // Combust. and Flame 2009. V. 156. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.018>
20. *Storozhev V.B., Yermakov A.N.* // Combust. and Flame. 2018. V. 190. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.11.014>
21. *Storozhev V.B., Yermakov A.N.* // Combust. and Flame. 2021. V. 226. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.11.040>
22. *Ген М.Я., Фролов Ю.В., Сторожев В.Б.* // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 153.
23. *Glorian J., Gallier S., Catoire L.* // Combust. Flame. 2016. V. 168. P. 378.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.022>
24. *Lynch P., Fiore G., Krier H.* // Combust. Sci. Technol. 2010. V. 182. № 7. P. 842.
<https://doi.org/10.1080/00102200903341561>
25. *Storozhev V.B.* // Surf. Sci. 1998. V. 397. P. 170.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00729-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00729-2)
26. *Storozhev V.B.* // Aerosol Sci. Technol. 2001. V. 34. P. 179.
<https://doi.org/10.1080/027868201300034781>
27. *Dreizin E.L.* // Combust. and Flame. 1996. V. 105. P. 541.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(95\)00224-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00224-3)
28. *Beckstead M.W.* // Combust. Explos. Shock Waves. 2005. V. 41. P. 533.
<https://doi.org/10.1007/s10573-005-0067-2>
29. *Bergthorson J.M., Julien Ph., Goroshin S., et al.* // Combust. Flame. 2016. V. 171. P. 262.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.06.002>
30. *Bazyn T., Krier H., Glumac N.* // Ibid. 2006. V. 145. № 4. P. 703.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.12.017>

DYNAMICS AND DEPTH OF THE CONVERSION OF WATER VAPOR INTO HYDROGEN DURING COMBUSTION OF ALUMINUM NANOPOWDER IN STEAM

V. B. Storozhev*, A. N. Yermakov

Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: storozhev@chph.ras.ru

The paper presents the results of numerical simulation of the hydrogen production process during the combustion of aluminum nanopowder in water vapor. The calculations assumed that the configuration of the oxide coating on aluminum nanoparticles at the melting point of the oxide and above is thermodynamically equilibrium (oxide "cap"). Numerical experiments have revealed the influence of aluminum particle sizes, stoichiometry of reagents, as well as the mass fraction of the oxide coating on the depth of water vapor conversion to hydrogen. It was found that, despite pronounced exothermicity and concomitant high temperatures ($T \approx 3000$ K and above), the process under consideration provides a significant depth of conversion of water vapor into hydrogen. At the same time, the initial oxide coating has a rather weak effect on the hydrogen output, and the rate of the combustion process, although it decreases with an increase in the mass fraction of the oxide in the system at the initial time, is also not too pronounced.

Keywords: combustion, aluminum nanoparticles, water vapor, hydrogen.

REFERENCES

- I. Dincer. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27** (3), 265, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00119-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00119-7)
- A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (3), 399 (2022). <https://doi.org/10.1134/s1990793122030204>
- S.O. Dorofenko, E.V. Polianczyk. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (2), 242 (2022). <https://doi.org/10.1134/S199079312202004X>
- V.M. Kislov, M.V. Tsvetkov, A.Yu. Zaichenko et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17** (4), 947 (2023). <https://doi.org/10.1134/s1990793123040255>
- A.G. Egorov, A.S. Tizilov. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17** (2), 447 (2023). <https://doi.org/10.1134/s1990793123020252>
- M.V. Tsvetkov, V.M. Kislov, Yu.Yu. Tsvetkova et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (4), 711 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122040315>
- A.E. Sheindlin, V.A. Btyurin, A.Z. Zhuk et al. *Doklady Physics*, **54** (4), 202 (2009). <https://doi.org/10.1134/S1028335809040119>
- F. Franzoni, M. Milani, L. Montorsi et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (4), 1548 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.107>
- Y. Huang, G. Risha, V. Yang et al. 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. AIAA Paper 2005-738. <https://doi.org/10.2514/6.2005-738>
- A.M. Starik, P.S. Kuleshov, A.S. Sharipov et al. *Combust. Flame* **161** (6), 1659 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.007>
- A.M. Starik, A.M. Savel'ev, N.S. Titova. *Combust. Explos. Shock Waves* **51**, 197 (2015). <http://dx.doi.org/10.1134/S0010508215020057>
- V.B. Storozhev, A.N. Yermakov. *Combust. Flame* **162** (11), 4129 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.013>
- D. Sundaram, V. Yang, R. Yetter. *Prog. Energy Combust. Sci.* **61**, 293 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.02.002>
- T.R. Valiullin, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Energy Fuels* **31**, 1044 (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02540>
- E.W. Price, R.K. Sigman. *Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185: Solid Propellant Chemistry Combustion and Motor Interior Ballistics*, V. Yang, T.B. Brill, and W.Z. Ren, eds., AIAA, New-York, 663 (2000). <https://arc.aiaa.org/doi:10.2514/4.866562>
- V.A. Babuk, V.A. Vassiliev, V.V. Sviridov. *Ibid.* P. 749 (2000). <https://arc.aiaa.org/doi:10.2514/4.866562>
- J.C. Melcher, H. Krier, R.L. Burton. *J. Propul. Power* **18** (3), 631 (2002). <https://doi.org/10.2514/2.5977>
- A.Y. Krainov, V.A. Poryazov, K.M. Moiseeva et al. *J. Eng. Phys. Thermophys.* **94**, 79 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02275-z>
- Y. Huang, G. Risha, V. Yang et al. *Combust. and Flame* **156** (1) 5 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.018>
- V.B. Storozhev, A.N. Yermakov. *Combust. and Flame* **190**, 103 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.11.014>
- V.B. Storozhev, A.N. Yermakov, *Combust. and Flame* **226**, 182 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.11.040>
- M.Ya. Gen, Yu.V. Frolov, V.B. Storozhev. *Combust. Expl. Shock Waves* **14** (5), 675 (1978). <https://doi.org/10.1007/BF00789734>
- J. Glorian, S. Gallier, L. Catoire. *Combust. and Flame* **168**, 378 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.022>

24. P. Lynch, G. Fiore, H. Krier. *Combust. Sci. Technol.* **182** (7), 842 (2010).
<https://doi.org/10.1080/00102200903341561>
25. V.B. Storozhev. *Surf. Sci.* **397**, 170 (1998).
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00729-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00729-2)
26. V.B. Storozhev. *Aerosol Sci. Technol.* **34**, 179 (2001).
<https://doi.org/10.1080/027868201300034781>
27. E.L. Dreizin. *Combust. and Flame* **105**, 541 (1996).
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(95\)00224-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00224-3)
28. M.W. Beckstead. *Combust. Explos. Shock Waves*, **41**, 533 (2005).
<https://doi.org/10.1007/s10573-005-0067-2>
29. J.M. Bergthorson, Ph. Julien, S. Goroshin et al. *Combust. and Flame* **171**, 262 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.06.002>
30. T. Bazyn, H. Krier, N. Glumac. *Combust. Flame* **145** (4), 703 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.12.017>