

На правах рукописи

ОСИПОВА Ксения Николаевна

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АММИАК/ВОДОРОД

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный

Шмаков Андрей Геннадьевич

руководитель

доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН

Официальные

Еремин Александр Викторович

оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией №19. – неравновесных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), г. Москва

Лукашов Владимир Владимирович

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физических основ энергетических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая

организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва

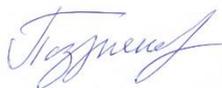
Защита диссертации состоится “ 24 ” мая 2023 года в 15:00 на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” _____ 2023 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день во всем мире наблюдается непрерывно растущий спрос на энергоресурсы. В этой связи решение задач эффективного сжигания топлива в различных устройствах, а также поиск новых безуглеродных источников топлива является особенно актуальным. Для этого широко применяются, в том числе, подходы, заключающиеся в численных расчетах параметров горения различных топлив и их смесей. Проведение таких расчетов не представляется возможным без представления о надежных детальном химико-кинетических механизмов. Учитывая вышесказанное, можно выделить следующие аспекты, обуславливающие необходимость детального изучения химических процессов горения и окисления аммиака:

1) аммиак является основным азотсодержащим компонентом, образующимся на начальных стадиях сгорания бурого угля и биомассы. Поэтому с этой точки зрения необходимо изучение механизма образования NOx из топливного азота.

2) как известно, процессы горения того или иного топлива в камерах сгорания различных устройств происходят с участием воздуха, что неизбежно приводит к образованию оксидов азота. Поэтому химико-кинетические механизмы, которые могли бы быть использованы для расчетов параметров реальных двигателей, обязательно включают в себя реакции с участием NOx. С этой точки зрения аммиак является удобным объектом (в силу простоты структуры его молекулы) для отдельного изучения данного блока реакций.

3) с недавнего времени аммиак привлек внимание как перспективный химический носитель водорода, а также как безуглеродное топливо. Это объясняется тем, что аммиак, в отличие от водорода, не требует крайне специфических и труднореализуемых условий хранения, т.к. он может храниться в виде сжиженного газа при давлении 8,5 бар и 25 °C либо при 1 атм и -33 °C. Водород же может храниться в виде сжатого газа при гораздо большем давлении 100-700 бар, либо же в сжиженном виде при -253 °C. Более того, в отличие от водорода, для аммиака уже разработаны методы производства, а также системы для его хранения и транспортировки.

4) также относительно недавно появилась идея использования аммиака для химических батарей, способных хранить избыточную электроэнергию, полученную на электростанциях, использующих возобновляемые источники энергии (таких как энергия ветра, солнечных и термальных источников, а также энергия воды). Избыточная энергия, полученная на этих станциях, может быть использована для синтеза аммиака (водород получается за счет электролиза воды, а азот - из

воздуха). При этом в случае нехватки энергии, недостающая мощность может быть получена путем сжигания аммиака или его использования в топливных электрохимических элементах.

Таким образом, все вышесказанное свидетельствует в пользу необходимости глубокого изучения химии процессов горения и окисления топливных систем, содержащих аммиак. Тем не менее, нужно отметить, что в современной литературе большое внимание уделяется изучению горения и окисления смесей аммиака с добавкой водорода. Это связано с тем, что аммиак является специфическим веществом с низкой скоростью горения и высокой энергией воспламенения. Добавляемый водород позволяет улучшить характеристики горения аммиака. Необходимость их улучшения заключается в следующем:

1) если рассматривать аммиак с фундаментальной точки зрения, т.е. как продукт горения и окисления других топлив или же как модельную систему, позволяющую изучать реакции с участием NO_x , то ввиду специфических свойств аммиака проведение экспериментов сталкивается с рядом проблем. Так, низкая скорость горения аммиачных пламен приводит к трудностям в экспериментальном измерении их ламинарной скорости горения (так как зачастую их бывает невозможно или крайне трудно зажечь). Кроме того, такие пламена имеют высокую температуру в зоне конечных продуктов горения, что существенно затрудняет использование зондовых и термометрических методик. Высокая энергия воспламенения аммиака является причиной того, что процесс его окисления происходит при достаточно высоких температурах, что, в свою очередь, приводит к ряду технических трудностей при изучении его окисления, например, в различных реакторах. Добавляемый водород позволяет практически полностью решить вышперечисленные проблемы. Нужно также отметить, что в присутствии водорода не происходит изменения качественного состава продуктов горения аммиачных пламен. Поэтому смеси NH_3/H_2 являются простейшей модельной системой для изучения химических процессов горения и окисления аммиака.

2) если же рассматривать аммиак с более практической точки зрения, т.е. как перспективное безуглеродное топливо, то ввиду его специфических свойств он в чистом виде оказывается малоприменимым для нужд транспорта и энергетики. Улучшения характеристик горения аммиака можно было бы добиться, в том числе, за счет добавки к нему некоторого количества водорода. При этом необходимый водород может быть получен из самого аммиака при помощи катализаторов.

Таким образом, изучение процессов горения и окисления смесей аммиака с добавкой водорода является актуальной задачей, решение которой в будущем позволит добиться существенных успехов в разработке химико-кинетических моделей горения и окисления топлив.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что аммиак как химическое вещество известен довольно давно, в настоящее время не существует широкой экспериментальной базы, позволяющей понять все детальные особенности химических процессов, протекающих при его горении и окислении, в особенности, что касается смесей аммиака с добавкой водорода.

В литературе в основном представлены работы, в которых измерялась ламинарная скорость горения чистого аммиака, а также его смесей с добавкой водорода. В то же время работ как по измерению химической структуры пламени, так и по изучению окисления смесей аммиак/водород в реакторе струйного перемешивания гораздо меньше, а набор представленных в них данных не позволяет получить полное представление о химических процессах, протекающих при окислении и горении таких смесей. В частности, из имеющихся в литературе данных нельзя сделать вывод о влиянии добавки водорода, а также о влиянии соотношения топливо/окислитель (стехиометрии) на структуру пламени, а также на процессы, происходящие до установления режима горения, т.е. возникновения светящегося пламени.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – смеси аммиака с водородом, кислородом и инертным разбавителем (аргон), ламинарные пламена предварительно перемешанных смесей аммиака с водородом, кислородом и инертным разбавителем (азот, аргон).

Предмет – химическая и тепловая структура пламен, ламинарная скорость горения, профили концентрации веществ в зависимости от температуры изотермического реактора струйного перемешивания.

Цель работы

Цель работы состоит в комплексном исследовании структуры пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при атмосферном и повышенных давлениях, а также окисления таких смесей в реакторе струйного перемешивания для анализа влияния добавки водорода, начального состава, и давления на процесс горения и окисления аммиака, в том числе, на образование оксидов азота. Для достижения цели в работе были решены следующие задачи:

1) Разработка и тестирование новой экспериментальной установки с изотермическим реактором струйного перемешивания. Данная установка позволяет получить представление о процессах окисления, протекающих до установления режима пламенного горения.

2) Измерение профилей концентрации веществ, образующихся при окислении смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания.

3) Измерение скорости распространения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при 1 атм, и структуры пламен $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1, 4 и 6 атм.

4) Тестирование опубликованных механизмов окисления и горения аммиака на полученном наборе экспериментальных данных.

5) Численный анализ влияния добавки водорода, состава и давления на процесс окисления аммиака, а также на образование оксидов азота в пламени в зоне химических реакций и в конечных продуктах превращения. Выявление недостатков существующих механизмов окисления аммиака и формулировка предложений по их уточнению.

Научная новизна результатов

Результаты измерения химической и тепловой структуры пламен смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, а также измерения зависимости концентрации веществ от температуры изотермического реактора струйного перемешивания позволяют получить детальную информацию о химических процессах, происходящих при окислении топлива. Экспериментальные данные по химической и тепловой структуре пламен смесей аммиак/водород при атмосферном и повышенных давлениях были получены впервые. На основе этих данных получена информация о влиянии начального состава горючей смеси на состав конечных продуктов горения, в особенности на концентрацию оксидов азота, образование которых, как известно, является одной из основных проблем как потенциального использования аммиака в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, так и любого другого вида топлива в реальных двигателях. Кроме того, в рамках данной работы была существенно расширена экспериментальная база данных по окислению смесей аммиака с добавкой водорода в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Было исследовано влияние добавки водорода и соотношения топливо/окислитель на процесс окисления аммиака. Полученные данные показали, что эффект добавки водорода оказывает намного более сильное влияние, чем изменение начального стехиометрического состава смеси.

Теоретическая и практическая значимость

Значимость данной работы состоит в получении большого набора новых экспериментальных данных по горению и окислению смесей аммиака с добавкой водорода. Такие результаты позволяют получить на молекулярном уровне уникальную информацию о химических процессах, происходящих при горении и окислении смесей такого рода. На базе полученных данных возможно осуществить комплексную проверку существующих детальных химико-кинетических механизмов окисления и горения аммиака с целью их дальнейшего улучшения. Такие механизмы впоследствии могут быть использованы для моделирования внутрикамерных процессов, происходящих в реальных двигателях, с

целью выбора оптимального режима горения смесей аммиака с добавкой водорода, а также любых других топлив. Кроме того, данные по структуре пламен позволяют получить информацию о влиянии начального состава топливной смеси и давления на концентрацию оксидов азота.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе были использованы современные экспериментальные методы измерения химической и тепловой структуры пламен, измерения ламинарной скорости горения пламен, а также изучения низкотемпературного окисления смесей аммиака с добавкой водорода в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Для численного моделирования в данной работе применялись современные методы расчетов, позволяющие, в том числе, получить представление о влиянии добавки водорода и изменения стехиометрического состава реакционной смеси на процессы окисления и горения аммиака.

Положения, выносимые на защиту

1) Измеренные профили концентраций продуктов низкотемпературного окисления смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в изотермическом реакторе струйного перемешивания в зависимости от температуры. Установлено, что добавка 30% водорода снижает температуру начала интенсивного окисления аммиака на 250К.

2) Измеренные профили концентраций и температуры в пламенах смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при атмосферном и повышенных давлениях. Обнаружено, что повышение давления от 1 до 6 атм и переход к смесям с 20% избытком топлива приводит к снижению концентрации NO и N_2O в 2-10 раз.

3) Рассчитанные профили концентраций в пламенах смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, а также профили концентраций продуктов низкотемпературного окисления смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в реакторе.

4) Расчетные значения скорости распространения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{воздух}$. Показано, что минимальная концентрация NO в зоне конечных продуктов наблюдается для смесей с 20% избытком топлива, при этом оптимальное соотношение NH_3/H_2 составляет 55/45.

Личный вклад соискателя

Автор внес определяющий вклад в получение изложенных в работе результатов; эксперименты, обработка данных, моделирование, а также подготовка статей были проведены автором либо самостоятельно, либо при непосредственном ее участии. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в сборке и запуске новой установки, опыт работы с которой был получен в ходе стажировки в Научно-технологическом университете им. Короля Абдаллы (KAUST) в Саудовской Аравии.

Степень достоверности и апробация результатов исследований

Достоверность представленных в работе результатов обеспечивается комплексным подходом к экспериментальным исследованиям с использованием современного уникального оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, сопоставлением с имеющимися в литературе данными экспериментов, а также использованием современных методов численных расчетов и согласием полученных экспериментальных данных с результатами моделирования.

Материалы диссертации были представлены на следующих научных конференциях: XVII Всероссийский семинар с международным участием Динамика многофазных сред (ДМС- 21) 2021 (Новосибирск, Россия); XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» 2021, (Туапсе, Россия); XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» 2021, (Новосибирск, Россия); 1st Symposium on Ammonia Energy, 2022, (Кардифф, Великобритания); X International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes”, 2022, (Новосибирск, Россия); The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments, 2022, (Самара, Россия).

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, «экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений» (п. 1 паспорта специальности), «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» (п. 6 паспорта специальности).

Связь работы с научными программами и грантами

Тема диссертационной работы является частью проектов, выполненных при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект № 20-33-90163 «Исследование кинетики и механизма химических реакций окисления и горения топливных смесей аммиак/водород и муравьиная кислота/водород», а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 075-15-2020-806 «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения, и содержит

125 страниц текста, 72 рисунка, 7 таблиц и список использованных источников из 100 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава является обзором работ, посвященных изучению химических процессов горения и окисления аммиака, а также его смесей с водородом. Приводится подробное обсуждение исследований, в которых проводились измерения скорости распространения пламен, времен задержки воспламенения, измерения химической структуры пламен, а также изучение окисления смесей на основе аммиака в термических реакторах. Также приводится обсуждение работ, в которых были составлены детальные химико-кинетические механизмы горения и окисления как аммиака, так и его смесей с водородом. Особый акцент делается на том, что измерения структуры пламен проводились либо при давлениях ниже атмосферного, либо при атмосферном давлении (в литературе имеется всего одна такая статья). При этом в последней приводятся профили концентрации лишь нескольких соединений (NO , NH и O_2). Данные же, полученные при давлениях выше атмосферного полностью отсутствуют. Что же касается экспериментального изучения окисления смесей аммиака с добавкой водорода в реакторе струйного перемешивания, то в литературе также имеется всего одна работа, в которой как диапазон условий, так и набор измеренных веществ существенно ограничены.

Вторая глава содержит подробное описание экспериментальных и численных методов, использованных в диссертационном исследовании. В разделе 2.1 приводится описание экспериментальной установки с изотермическим реактором струйного перемешивания, при помощи которой изучалось окисление смесей чистого аммиака и аммиака с добавкой водорода. Нужно отметить, что данная установка была собрана в лаб. КПП ИХКГ СО РАН и является единственной в России. На рисунке 1. приведена ее схема.

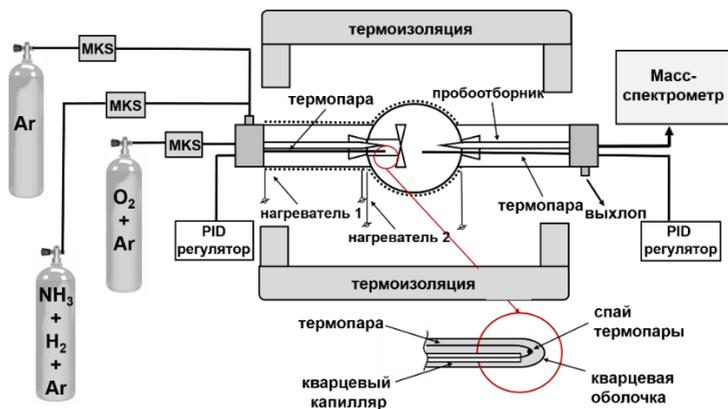


Рисунок 1. Схема изотермического реактора струйного перемешивания.

Также в данном разделе приводится описание процедуры тестирования реактора, поскольку для его корректной работы необходимо выбрать как оптимальные условия эксперимента (геометрические размеры и величина времени пребывания), так и минимизировать эффект влияния гетерогенных реакций на его поверхности. Для подтверждения отсутствия влияния реакций на внутренней поверхности реактора были проведены тестовые эксперименты по окислению этана и водорода. Полученные данные подтверждают тот факт, что приведенные в работе профили концентрации веществ были измерены в отсутствии влияния стенок. При помощи изотермического реактора струйного перемешивания было изучено окисление 4-х смесей: $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$) и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=0.6, 1.0, 1.5$), где φ -коэффициент избытка топлива.

В разделе 2.2 описана горелка Махе-Хебра, при помощи которой измерялась скорость распространения аммиачно-водородных пламен. Также в данном разделе обсуждается метод определения площади поверхности пламени, используемый для расчета величины скорости. В работе была измерена скорость пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\varphi=0.7-1.5$). На рисунке 2. представлена схема горелки.

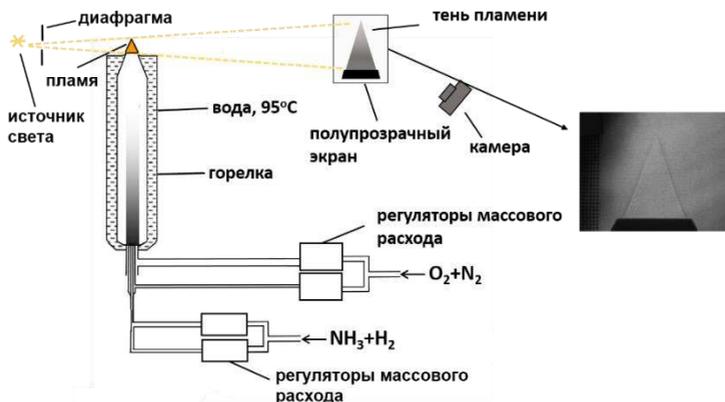


Рисунок 2. Схема горелки Махе-Хебра.

В разделе 2.3

приводится описание молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки, используемой для измерения химической структуры пламен. На рисунке 3. приведена ее схема. Всего в работе было изучено 10 пламен. Состав горючих смесей, а также условия стабилизации пламен приведены в таблице 1.

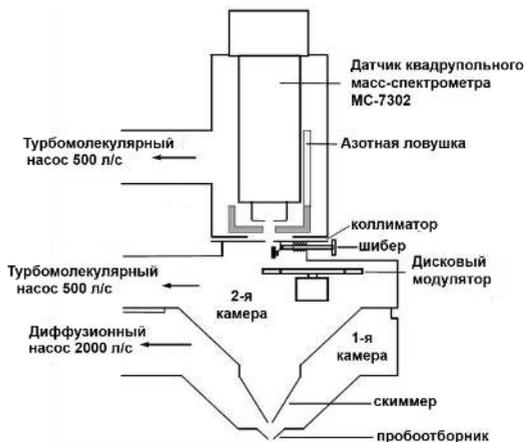


Рисунок 3. Схема масс-спектрометрической установки.

Также в этом разделе кратко описана процедура адаптации плоской горелки для изучения структуры пламен смесей аммиака. Описана конструкция камеры высокого давления, которая использовалась в экспериментах при 4 и 6 атм. Описана микротермопарная методика для измерения тепловой структуры пламен. Приводится описание методов калибровки и обработки экспериментальных данных. Описана микротермопарная методика для измерения тепловой структуры пламен. Приводится описание методов калибровки и обработки экспериментальных данных.

Таблица 1. Составы горючих смесей и условия стабилизации пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

φ	p, атм	Мольные доли реагентов				Линейная скорость газа на поверхности горелки (см/с)	NH_3/H_2
		NH_3	H_2	O_2	Ar		
1.0	1	0.222	-	0.167	0.611	14.82	-
1.0	1	0.086	0.086	0.108	0.719	24.7	1/1
0.8	1	0.077	0.077	0.121	0.725	24.7	1/1
1.2	1	0.106	0.106	0.11	0.679	24.7	1/1
1.0	4	0.086	0.086	0.108	0.719	7.72	1/1
0.8	4	0.077	0.077	0.121	0.725	7.72	1/1
1.2	4	0.106	0.106	0.11	0.679	7.72	1/1
1.0	6	0.086	0.086	0.108	0.719	5.15	1/1
0.8	6	0.077	0.077	0.121	0.725	5.15	1/1
1.2	6	0.106	0.106	0.11	0.679	5.15	1/1

Раздел 2.4 посвящен описанию численного моделирования горения и окисления изучаемых в работе смесей на основе аммиака. Данный раздел содержит описание математической модели ламинарного квазиодномерного пламени, а также модели стационарного окисления предварительно перемешанной смеси реагентов. Также в данном разделе приведено описание детальных химико-кинетических механизмов, а также описание механизмов, использованных для численного моделирования систем на основе аммиака. Всего было протестировано 8 механизмов, взятых из литературы. Далее эти механизмы обозначены как Модель 1 [1], Модель 2 [2], Модель 3 [3], Модель 4 [4], Модель 5 [5], Модель 6 [6], Модель 7 [7] и Модель 8 [8], соответственно.

Третья глава диссертационной работы содержит описание экспериментальных данных по окислению смесей на основе аммиака в изотермическом реакторе струйного перемешивания, скорости распространения и структуре пламен при атмосферном давлении, а также по структуре пламен при давлениях 4 и 6 атм. В главе приводятся результаты численного моделирования всех исследуемых систем.

В разделе 3.1 содержатся экспериментальные и численные данные по окислению смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$) и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=0.6, 1.0, 1.5$) в изотермическом реакторе струйного перемешивания. Для краткости в тексте автореферата приводятся профили концентрации веществ, полученные для стехиометрических смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ (рисунок 4) и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (рисунок 5). Эти данные позволяют сделать вывод о предсказательной способности протестированных механизмов.

Сравнение рассчитанных профилей измеренными показывает, что наилучшее согласие экспериментальных и численных данных достигается при помощи Модели 4.

Согласно полученным данным, добавка 30% водорода к аммиаку приводит к понижению температуры начала интенсивного окисления NH_3 на 250 К.

Для объяснения данного эффекта были проанализированы основные каналы расходования аммиака. Согласно Модели 4 аммиак расходуется в основном в реакциях $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$ и $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$, при этом наибольший вклад вносит реакция аммиака с радикалом OH (рисунок 6).

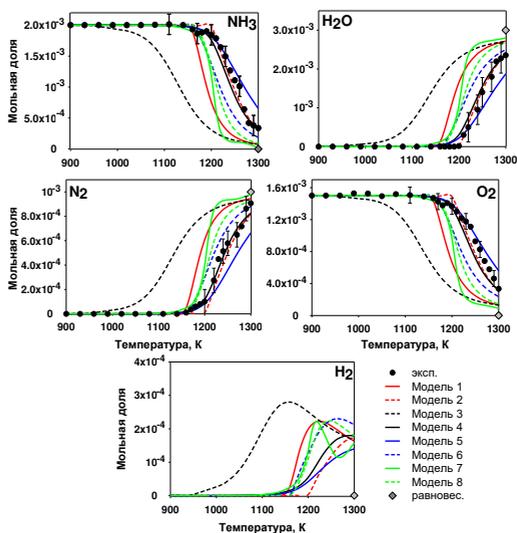


Рисунок 4. Профили мольных долей реагентов и основных продуктов окисления стехиометрической смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в термическом реакторе. $p=1$ атм, $T=900\text{-}1300\text{K}$, $\tau=1$ с, $\text{NH}_3=2000$ ppm.

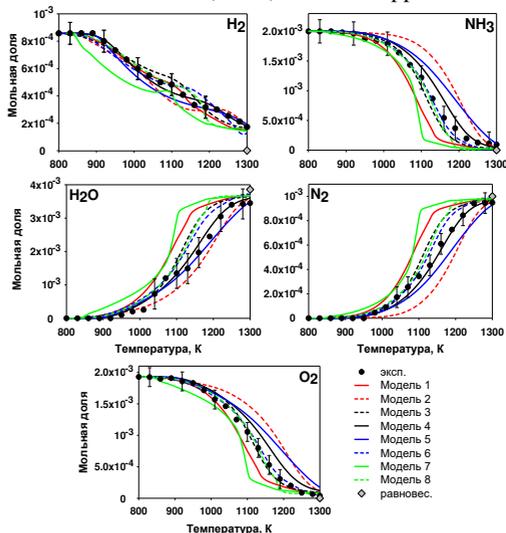


Рисунок 5. Профили мольных долей реагентов и основных продуктов окисления стехиометрической смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в термическом реакторе. $p=1$ атм, $T=800\text{-}1300\text{K}$, $\tau=1$ с, $\text{NH}_3=2000$ ppm, $\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$.

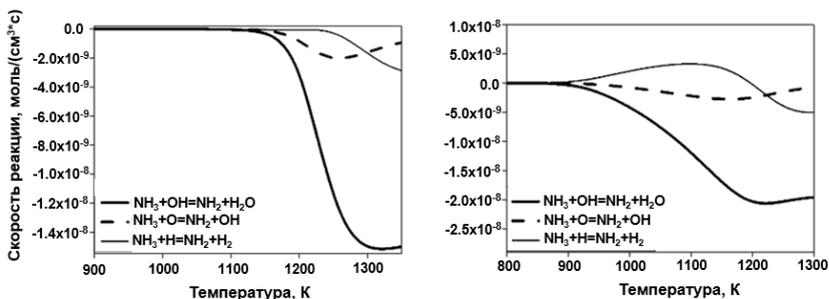


Рисунок 6. Профили скоростей реакций, вносящих основной вклад в расхождение/образование аммиака: слева – в смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$); справа – в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$).

В свою очередь, радикалы OH в основном образуются в реакциях $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ и $\text{OH}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ (в обратной реакции) (рисунок 7).

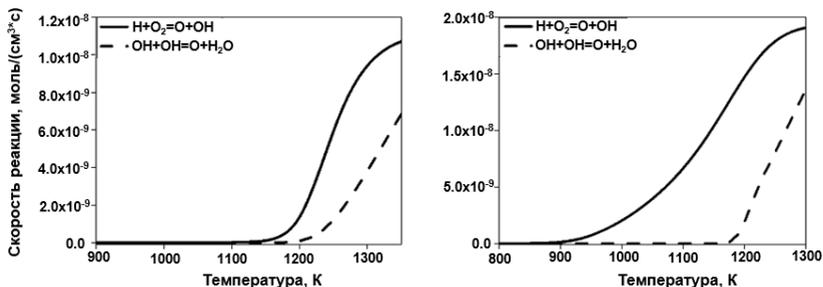


Рисунок 7. Профили скоростей реакций, вносящих основной вклад в образование радикалов OH : слева – в смеси $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$); справа – в смеси $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\varphi=1.0$).

В случае окисления чистого аммиака радикалы OH начинают образовываться при температуре ~ 1150 К, а добавка водорода приводит к понижению этой температуры примерно на 250 К. Это происходит за счет того, что водород является дополнительным источником радикалов, принимающих участие в реакциях расщепления аммиака. Также в данном разделе показано, что влияние коэффициента избытка топлива оказывается гораздо менее значительным, чем добавка водорода. Это можно видеть на примере профилей скоростей реакций расщепления аммиака, рассчитанных для смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ различной стехиометрии ($\varphi=0.6, 1.0, 1.5$) (рисунок 8).

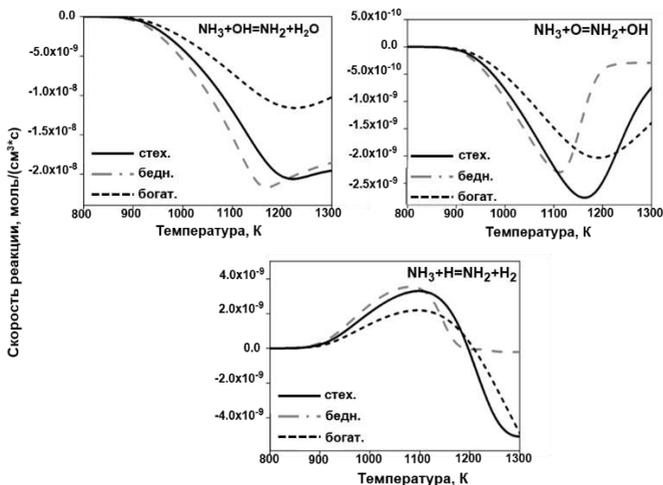


Рисунок 8. Профили скорости реакций $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ и $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$ для стехиометрической, бедной и богатой смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

В разделе 3.2 представлены экспериментальные и численные данные по ламинарной скорости горения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ в зависимости от ϕ ($\phi=0.7-1.5$). Из приведенного на рисунке 9 графика видно, что Модели 4 и 6 обеспечивают наилучшее согласие с экспериментом. В разделе 3.3 приводятся данные по структуре пламен смесей $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=1.0$) и $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=0.8, 1.0, 1.2$) при атмосферном давлении. Было показано, что использованные в работе механизмы достаточно хорошо описывают профили концентрации реагентов и основных продуктов горения. Основные же расхождения наблюдаются для таких соединений, как NO (поскольку механизмы предсказывают разную концентрацию данного соединения в зоне конечных продуктов, а также пиковое значение в случае богатых пламен) и N_2O (в части предсказания величины максимальной мольной доли).

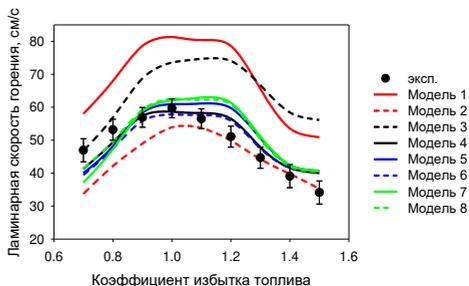


Рисунок 9. Ламинарная скорость горения пламен $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ в зависимости от ϕ . ($\text{N}_2/\text{O}_2=7/3$, $\text{NH}_3/\text{H}_2=7/3$, $T_0=368\text{K}$, $p=1\text{atm}$).

Тем не менее, нужно отметить, что Модель 4 демонстрирует достаточно хорошую предсказательную способность. Для краткости, для оценки предсказательной способности механизмов, в тексте автореферата приводятся результаты для стехиометрического пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (рисунок 10). Также в данном разделе проведен численный анализ, который позволяет выбрать оптимальное соотношение аммиак/водород, позволяющее получить приемлемую скорость горения таких смесей с воздухом. В качестве эталона были выбраны пламена метан/воздух. Соответствующие данные приведены в таблице 2.

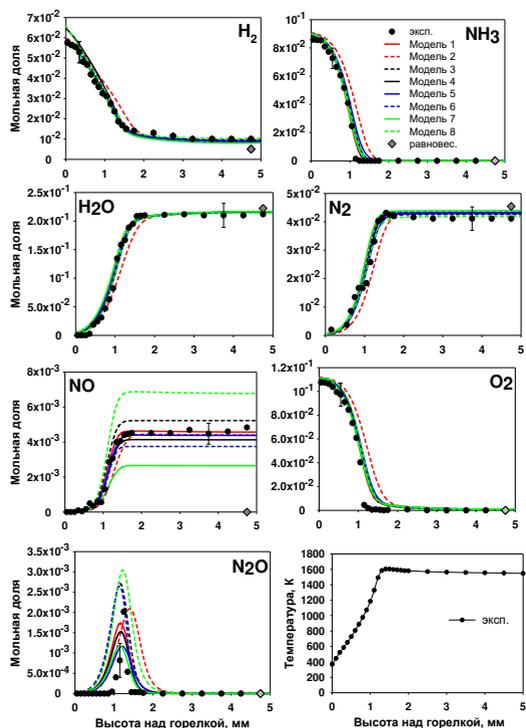


Рисунок 10. Структура стехиометрического пламени $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{NH}_3/\text{H}_2=1/1$, $T_0=368\text{K}$, $\phi=1.0$, $p=1$ атм).

Черные кружки – эксперимент, ромбы – термодинамический расчет, линии - моделирование.

Таблица 2. Расчетные значения ламинарной скорости горения и мольных долей N_2 и NO в зоне конечных продуктов горения при различных соотношениях $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{воздух}$ ($P=1$ атм).

ϕ	NH_3/H_2	V , см/с	N_2	NO
0.8	50/50	45.8	$6.8 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
1.0	55/45	46.5	$6.7 \cdot 10^{-1}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$
1.2	55/45	45.1	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$

Для выбранных пламен было проанализировано влияние давления на концентрацию NO в зоне конечных продуктов (поскольку среди оксидов азота именно это вещество присутствует в зоне конечных продуктов в заметной концентрации). Соответствующие

расчетные данные представлены на рисунке 11. Показано, что при повышении давления, а также при переходе от бедных смесей к богатым концентрация NO в зоне конечных продуктов снижается.

В разделе 3.4 представлены экспериментальные и численные данные по структуре пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=0.8, 1.0, 1.2$) при давлениях 4 и 6 атм. Нужно отметить, что в данной серии экспериментов проведены измерения профилей концентрации радикалов Н, О и ОН, что подтверждает корректность проводимых зондовых измерений с использованием масс-спектрометрической установки при повышенных давлениях. В целом, для таких соединений, как H_2 , NH_3 , O_2 , H_2O и N_2 результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными профилями. Наибольшие расхождения наблюдаются для NO, N_2O и NO_2 (рисунки 12, 13). В данном разделе было также проанализировано влияние величины давления и коэффициента избытка топлива на концентрацию (пиковую и в зоне конечных продуктов) NO, N_2O и NO_2 . На рисунке 14 продемонстрировано влияние значения коэффициента избытка топлива на пиковую концентрацию NO, N_2O и NO_2 , а также концентрацию NO в зоне конечных продуктов. Влияние давления на концентрацию NO, N_2O и NO_2 продемонстрировано на рисунках 15, 16. Установлено, что переход к богатым смесям, а также повышение давления приводит к снижению как пиковой концентрации NO и N_2O , так и концентрации NO в зоне конечных продуктов. Все использованные механизмы корректно воспроизводят данную тенденцию, однако присутствуют количественные расхождения. В случае N_2O величина этих расхождений оказываются больше.

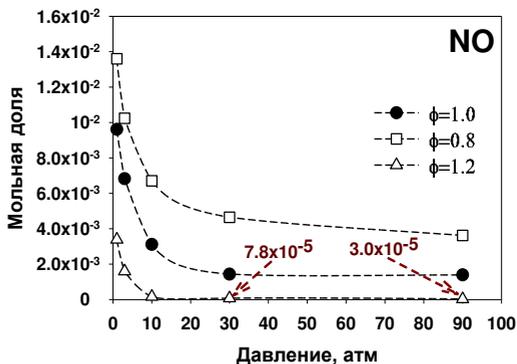


Рисунок 11. Концентрация NO в зоне конечных продуктов горения в зависимости от давления для выбранных топливных смесей, указанных в таблице 2.

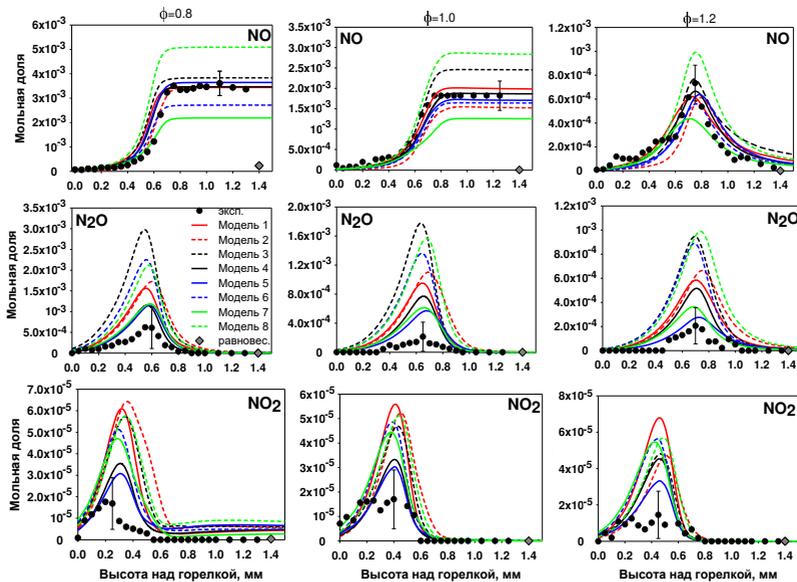


Рисунок 12. Профили молярных долей NO, N₂O и NO₂ в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar при 4 атм (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K).

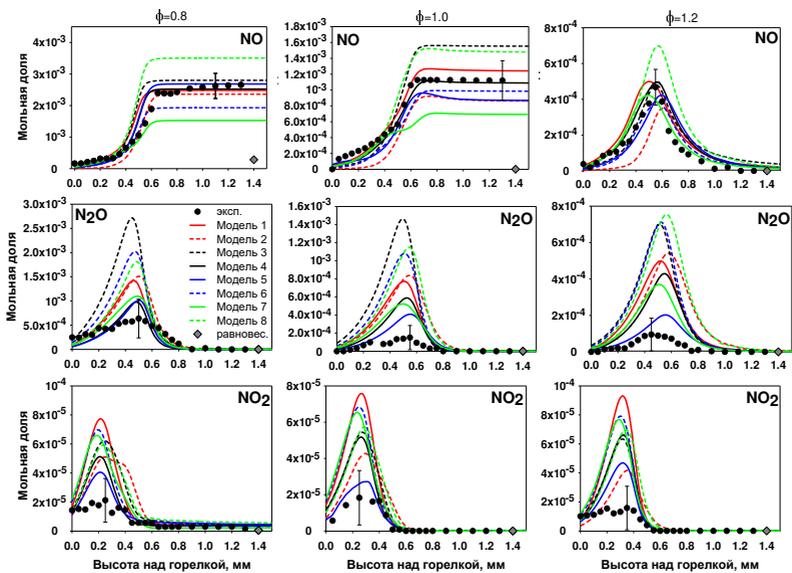


Рисунок 13. Профили молярных долей NO, N₂O и NO₂ в бедном, стехиометрическом и богатом пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar при 6 атм (NH₃/H₂=1/1, T₀=368K).

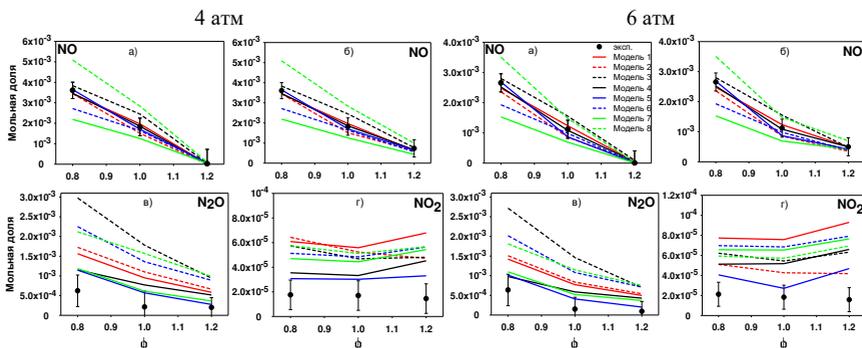


Рисунок 14. Экспериментальные и численные мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения (а), а также пиковой мольной доли NO (б), N₂O (в) и NO₂ (г) в зависимости от ϕ в пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar при 4 атм (слева) и 6 атм (справа).

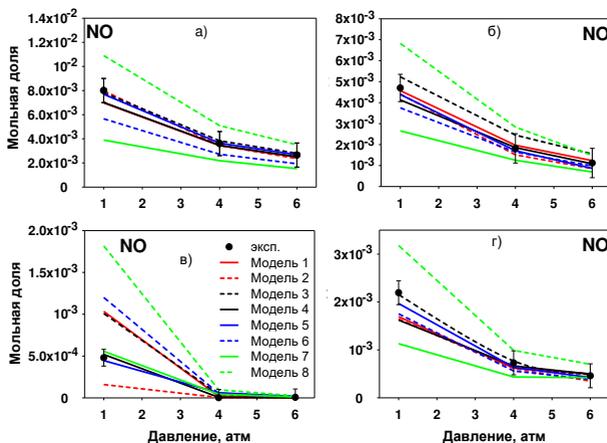


Рисунок 15. Экспериментальные и численные значения мольной доли NO в зоне конечных продуктов горения в бедных (а), стехиометрических (б) и богатых (в) пламенах NH₃/H₂/O₂/Ar, а также мольной доли NO в богатом пламени NH₃/H₂/O₂/Ar (г) в зависимости от давления.

Что же касается NO₂, то согласно экспериментальным данным увеличение давления, а также коэффициента избытка топлива приводит к небольшому росту пиковой концентрации данного соединения. Как можно видеть, протестированные в работе механизмы предсказывают разную зависимость концентрации NO₂ от давления и коэффициента избытка топлива. С целью установления причин расхождений экспериментальных и численных данных был проведен анализ путей образования N₂O и NO₂. Анализ показывает, что эти соединения образуются в основном из NO в

следующих реакциях: $\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$ и $\text{NO} + \text{O} (+\text{M}) = \text{NO}_2 (+\text{M})$ (рисунок 17).

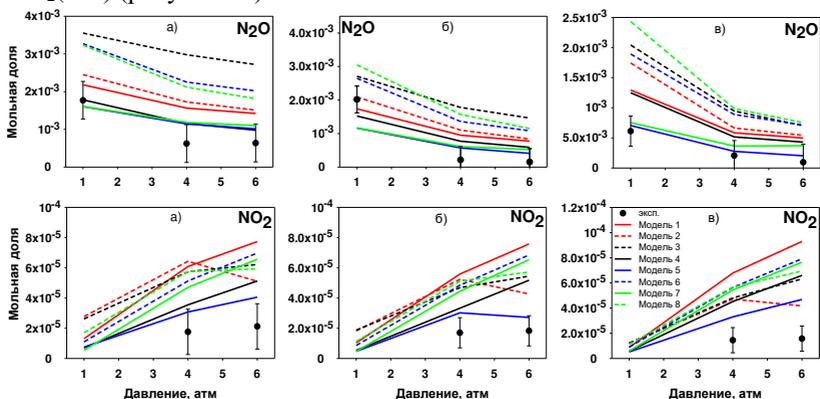


Рисунок 16. Экспериментальные и численные значения пиковой мольной доли N_2O (сверху) и NO_2 (снизу) в бедных (а), стехиометрических (б) и богатых (в) пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от давления.

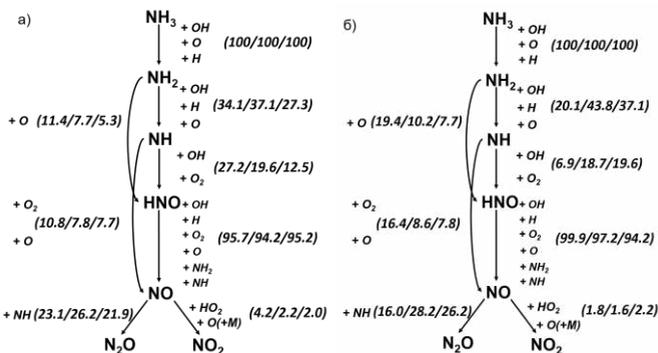


Рисунок 17. Реакции образования N_2O и NO_2 из молекулы аммиака в бедном/стехиометрическом/богатом пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 6 атм (а) и в стехиометрических пламенах $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 1/4/6 атм (б).

Поскольку вклад этих реакций в процесс расходования NO оказывается небольшим, то ожидается, что изменение соответствующих констант скоростей не приведет к существенным изменениям профиля концентрации NO . Поэтому константы скоростей этих реакций были изменены в пределах, приведенных в работе [9]. Такая модификация механизма позволила улучшить согласие экспериментальных и численных данных для N_2O , при этом для NO_2 эффект оказался более слабым. Таким

образом, сделано заключение о том, что блок реакций с участием NOx нуждается в дополнительном уточнении.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) При помощи изотермического реактора струйного перемешивания экспериментально измерены профили концентрации веществ, образующихся при окислении смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ в зависимости от температуры реактора.

2) Получены экспериментальные данные по скорости распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при 1 атм, а также данные по структуре пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1, 4 и 6 атм.

3) Для всех изученных в работе систем проведено численное моделирование при помощи 8-ми современных детальных химико-кинетических механизмов, взятых из литературы. Установлено, что Модель 4 [4] обладает наилучшей предсказательной способностью.

4) Показано, что добавка 30% водорода к аммиаку приводит к снижению температуры начала окисления последнего на 250 К. Причина данного эффекта заключается в том, что добавляемый водород является дополнительным источником радикалов, принимающих участие в реакциях расщепления аммиака.

5) Показано, что в целях снижения концентрации NO и N_2O , которые образуются при горении аммиака, наиболее эффективными являются богатые смеси. Повышение давления также приводит к уменьшению концентрации этих веществ.

6) Проведен численный анализ скоростей реакций расщепления аммиака в изученных пламенах. С его помощью определены основные пути образования оксидов азота в условиях горения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

7) Проведено численное моделирование скорости горения пламен смесей аммиак/водород/воздух с различным соотношением NH_3/H_2 и различного стехиометрического состава. На его основе было показано, что приемлемая скорость горения таких пламен достигается при соотношении $\text{NH}_3/\text{H}_2 \approx 50/50$ для бедной смеси и $\approx 55/45$ для стехиометрической и богатой. При этом минимальная концентрация NO в зоне конечных продуктов наблюдалась для смеси с $\phi=1.2$.

Публикации автора по теме диссертации

1) **Osipova, K.N.** Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study / **K.N. Osipova, X. Zhang, S. M. Sarathy, O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov** // *Fuel*. – 2022. – Vol. 310(A). – 122202. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122202.

2) **Osipova, K.N.** Chemical structure and laminar burning velocity of atmospheric pressure premixed ammonia/hydrogen flames / **K.N. Osipova, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – № 80. – P.39942-39954. DOI:10.1016/j.ijhydene.2021.09.188.

3) **Osipova, K.N.** Chemical structure of premixed ammonia/hydrogen flames at elevated pressures / **K.N. Osipova, S.M. Sarathy, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov** // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 246. – 112419. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112419.

4) **Осипова, К.Н.** Структура пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон при повышенных давлениях / **К.Н. Осипова, А.Г. Шмаков** // Сибирский физический журнал. – 2022. – Т. 17. – №. 2. – С. 56–68. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-2-56-68.

Тезисы докладов автора по теме диссертации

1) Осипова К.Н. Структура и скорость племён смесей аммиак/водород с воздухом / **Осипова К.Н., Шмаков А.Г.** // XVII Всероссийский семинар с международным участием «Динамика Многофазных Сред», 27 августа – 4 сентября 2021, (Новосибирск, Россия).

2) Осипова К.Н. Изучение химической структуры и ламинарной скорости горения пламен смесей аммиака с водородом при атмосферном давлении / **Осипова К.Н., Шмаков А.Г.** // XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», 24 сентября – 4 октября 2021, (Туапсе, Россия).

3) Осипова К.Н. Структура и скорость распространения предварительно перемешанных пламен смесей аммиака с добавкой водорода / **Осипова К.Н., Шмаков А.Г.** // XI Всероссийская конференция с международным участием Горение топлива: теория, эксперимент, приложения, 09-12 ноября 2021, (Новосибирск, Россия).

4) Osipova K.N. Chemical structure of premixed burner stabilized ammonia/hydrogen/O₂/Ar flames at elevated pressures / **Osipova K.N., Shmakov A.G.** // 1st Symposium on Ammonia Energy, 1-2 September 2022, (Cardiff, United Kingdom).

5) Osipova K.N. Experimental and numerical study of the structure of NH₃/H₂/O₂/Ar flames at elevated pressures / **Osipova K.N., Shmakov A.G.** // X International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (VVV-2022), September, 2022, (Novosibirsk, Russia).

6) Osipova K.N. The flame structure of ammonia/hydrogen/oxygen/argon blends at 4 and 6 atm / **Osipova K.N., Dmitriev AM., Korobeinichev O.P., Shmakov A.G.** // The 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments, 12-16 July, 2022, (Samara, Russia).

Список используемой литературы

1. Glarborg, P. Modeling Nitrogen Chemistry in Combustion / P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2018. – Vol. 67. – P. 31-68.

2. Okafor, E. C. Experimental and Numerical Study of the Laminar Burning Velocity of $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-Air}$ Premixed Flames / E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi // *Combustion and Flame*. - 2018. – Vol. 187. – P. 185-198.

3. Coppens, F.H.V. The Effects of Composition on Burning Velocity and Nitric Oxide Formation in Laminar Premixed Flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ / F.H.V. Coppens, J. De Ruyck, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 149. – № 4. – P. 409-417.

4. Zhang, X. Combustion Chemistry of Ammonia/Hydrogen Mixtures: Jet-Stirred Reactor Measurements and Comprehensive Kinetic Modeling / X. Zhang, S.P. Moosakutty, R.P. Rajan, M. Younes, S.M. Sarathy // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 234. – 111653.

5. Mei, B. Enhancement of Ammonia Combustion with Partial Fuel Cracking Strategy: Laminar Flame Propagation and Kinetic Modeling Investigation of $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{Air}$ Mixtures up to 10 Atm / B. Mei, J. Zhang, X. Shi, Z. Xi, Y. Li // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 231. – 111472.

6. Bertolino, A. An Evolutionary, Data-Driven Approach for Mechanism Optimization: Theory and Application to Ammonia Combustion / A. Bertolino, M. Fürst, A. Stagni, A. Frassoldati, M. Pelucchi, C. Cavallotti, T. Faravelli, A. Parente // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 229. – 111366.

7. Shrestha, K.P. An Experimental and Modeling Study of Ammonia with Enriched Oxygen Content and Ammonia/Hydrogen Laminar Flame Speed at Elevated Pressure and Temperature / K.P. Shrestha, C. Lhuillier, A.A. Barbosa, P. Brequigny, F. Contino, C. Mounaïm-Rousselle, L. Seidel, F. Mauss // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – № 2. – P. 2163-2174.

8. Han, X. An Experimental and Kinetic Modeling Study on the Laminar Burning Velocity of $\text{NH}_3+\text{N}_2\text{O}+\text{air}$ Flames / X. Han, M. Lubrano Lavadera, A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 228. – P. 13-28.

9. Baulch, D. L. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II / D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos, R.A. Cox, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R.W. Walker, J. Warnatz // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2005. – Vol. 34. – № 3. – P.757-1397.