

Investigation of the Oscillatory Process of the TiH_2 Thermal Decomposition using the Lotka's Model

A. A. Markov

Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS (IPMech RAS)

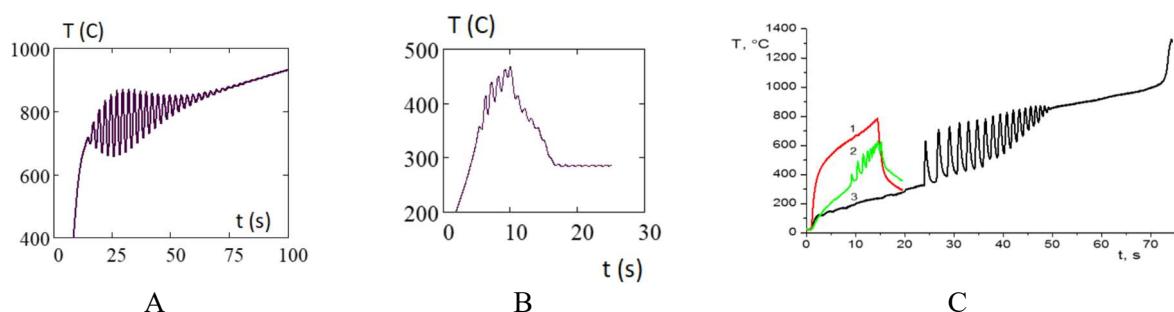
Moscow, 119526, Russia

markov.ipm@yandex.ru

Abstract

Numerical simulation of oscillatory processes of thermal decomposition of titanium hydride in a cylindrical reactor using Lotka's kinetics a kinetic tray scheme has been carried out. The occurrence of fluctuations in the temperature of hydrogen and the densities of hydrogen, titanium, and titanium hydride is possible with a sufficiently high heat flux of an exothermic reaction of the Lotka type. The system of governing equations consists of the conservation of mass of components and thermal balance includes as well a finite diffusion rate along with the kinetics of Lotka generalized to the case of reversible decomposition and reduction reactions of titanium hydride. The dependence of the amplitude of temperature fluctuations of the gas component on the initial density of titanium hydride and the heating method from an external source is investigated. Temperature fluctuations have a damping character and are followed by a decreasing stage, or by the formation of an equilibrium temperature value depending on heat exchange with the external environment. The modes of temperature increase at the end of fluctuations during non-stationary heating are noted. The results of temperature calculation are in satisfactory agreement with experimental data [8]. The dynamics of fluctuations in the density of the components of the gas and solid phases is given.

Keywords: thermal decomposition of titanium hydride; hydrogen storage; model of TiH_2 decay and reduction kinetics.



Comparison of temperature oscillations with the experiment. Computations A and B refer to initial TiH_2 density $\rho_{1S}^0 = 3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $\rho_{1S}^0 = 1.1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ respectively, C – experiment [8]

УДК 544.42/43

Исследование колебательного процесса термической декомпозиции TiH_2 с применением модели Лотки

А. А. Марков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Проблем Механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (ИПМех РАН)
Россия, Москва, 119526, пр-т Вернадского, д. 101, корп. 1
markov.ipm@yandex.ru

Аннотация

Проведено численное моделирование колебательных процессов термической декомпозиции гидрида титана в цилиндрическом реакторе с применением кинетической схемы Лотки. Возникновение колебаний температуры водорода и плотностей водорода, титана и гидрида титана возможно при достаточно высоком тепловом потоке от внешнего источника. Система определяющих уравнений сохранения массы компонент и теплового баланса включает конечную скорость диффузии наряду с кинетикой Лотки, обобщенной на случай обратимых реакций декомпозиции и восстановления гидрида титана. Исследована зависимость амплитуды колебаний температуры газовой компоненты от начальной плотности гидрида титана и способа нагрева от внешнего источника. Колебания температуры имеют затухающий характер и сменяются понижением температуры, либо формированием равновесного значения температуры в зависимости от теплообмена с внешней средой. Отмечены режимы роста температуры по окончанию колебаний при нестационарном нагреве. Результаты вычисления температуры удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [8]. Приводится динамика колебаний плотности компонент газовой и твердой фаз.

Ключевые слова: термическая декомпозиция гидрида титана; хранение водорода; модель кинетики распада и восстановления TiH_2 .

1. Введение

Колебательные процессы в химических системах продолжают привлекать внимание исследователей и в настоящее время, хотя были открыты более двухсот лет тому назад. Модель Лотки [1] и аналогичная модель кинетики Вольтера нашли многочисленные применения при исследовании колебательных процессов в химических и биологических системах и др. Открыты в 1951 г. Б. П. Белоусовым автоколебательные реакции являлись первым химическим примером самопроизвольного перехода от реакций одной цепи реакции к другой [1–3].

Известны спонтанные фазовые переходы в бистабильной химической системе, которые имеют нерегулярный колебательный характер и развиты стохастические модели микропроцессов колебаний на молекулярном уровне при конечной скорости диффузии атомов либо молекул реагирующих компонент [3]. Методы стохастического описания позволили объяснить причину спонтанного возникновения автоколебаний и после усреднения перенести результаты на макромодели. Интерес к колебательным реакциям связан также с открытием реакции Белоусова – Жаботинского [2]. В результате появились работы по исследованию таких явлений, как самоорганизация бегущих и спиральных волн, диссипативные структуры [4, 5]. Пульсационные режимы горения, вызванные тепловой неустойчивостью, исследованы в работе [6]. Согласно [7], условием протекания колебательных реакций в растворах, таких как

реакции Белоусова – Жаботинского, является наличие сопряженных автокаталитических стадий. Необходимо отметить большое значение углубленного понимания кинетики процессов гидрирования [8–23]. Хорошо известно, что гидрид титана нашел применение в некоторых технических областях, а именно в качестве вспенивающего агента для алюминия, в производстве высокоэффективных титановых сплавов термоводородным способом. Вспенивающий агент применяется в создании пенометаллов, нового класса материалов, имеющих крайне низкую плотность (до 50 кг/м³ для сплава AZ91) в сочетании с высокой удельной жесткостью, поглощением звука и низкой теплопроводностью. Ведется поиск гидридов для усовершенствованного производства водорода с высоким выходом при низкой температуре. Водород является идеальным энергоносителем, который рассматривается для использования в транспорте будущего. В этом контексте хранение водорода является одной из ключевых задач в развитии водородной экономики. Проводятся исследования свойств гидридов металлов, включая способность накапливать водород, циклическое поведение и термическую реакцию. Важной аспектом является изучение потери устойчивости и появление новых устойчивых автоколебаний, влияющих на процессы термического восстановления гидридов. Кинетика была улучшена за счет добавления в систему соответствующего катализатора.

В работе [8] при термической декомпозиции TiH_2 впервые был обнаружен колебательный процесс горения водорода, который выделяется из твердой фазы гидрида титана при внешнем нагреве. Экспериментально установлено, что горение водорода происходит в виде диффузионного пламени, а детонации горючей смеси не возникает.

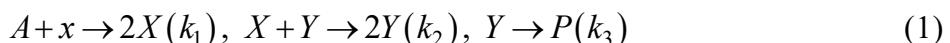
В работе [9] изучалась термическая декомпозиция гидрида титана при низком парциальном давлении водорода. Установлена суперпозиция трех этапов дискретного перехода от одной модификации гидрида с высокой концентрацией атомов водорода к другим, с более низким его содержанием с близкими энергиями активации. Интерес к гидридам металлов, титана, циркония, гафния и др., возрос в последнее время как «накопителям» водорода в усовершенствовании аккумуляторов. Эти соединения рассматриваются как перспективные водородные аккумуляторы, способные циклически накапливать и выделять водород [10–19]. Многочисленные данные по водородным аккумуляторам и ссылки можно найти в [15] где обсуждаются проблемы создания возобновляемых источников энергии, эффективных и экологически безопасных технологий водородной энергетики. Циклическая стабильность является одним из основных критериев применимости систем металл/металлгидрид для обратимого хранения водорода [20–22]. В работе [23] была исследована кинетика термической декомпозиции гидрида титана и кинетика гидрирования в газовом потоке в изотермических условиях, изучены фазы дегидрирование с возможными перекрывающимися стадиями.

Обнаруженные автоколебательные режимы [8] горения водорода в процессе термического восстановления гидрида титана, мотивировали развитие кинетики обратимых реакций на основе модели Лютке – Вольтера в условиях внешнего нагрева. Здесь необходимо отметить одну из удивительных динамических характеристик химического реактора с уплотненным слоем, называемую неправильным поведением, теоретически предсказанную в [24] и экспериментально отмеченную в [25]. Различные теоретические результаты по неправильному поведению реакторов изложены в [26, 27] где приводится библиография. Исследовано резкое возрастание температуры фронта перехода реактора из низкотемпературной установившейся фазы в высокотемпературную фазу, при которой существует множество стационарных состояний. При неправильном поведении внезапное охлаждение реагентов в нижней части реактора, расположенного вертикально, снижает конверсию в верхней части реактора, а повышенная концентрация реагентов вызывает повышение температуры в нижней части реактора, приводящее к нестабильности его работы. Температурное возмущение переходного режима может перевести реактор в нежелательное состояние или привести к выходу из строя. Неправильное поведение вызвано разницей в скорости распространения концентрационных и температурных возмущений в реакторе. Повышение температуры в процессе регенерации дизельного сажевого фильтра при внезапном понижении температуры на входе в фильтр изучено в [26]. Переходный режим при синтезе микронных частиц методом горения углерода изучался в [27].

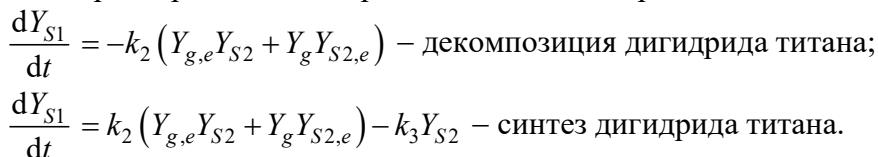
Целью данного исследования является построение теоретической модели колебательного процесса термической декомпозиции металлического гидрида титана в реакторе цилиндрической формы при различных режимах нагрева и теплообмена с внешней средой.

Проведено численное моделирование с применением кинетической схемы Лотки [1]. Исследовано возникновение колебаний температуры водорода и плотностей водорода, титана и гидрида титана при достаточно высоком тепловом потоке от внешнего источника. Система определяющих уравнений сохранения массы компонент и теплового баланса включает конечную скорость диффузии наряду с кинетикой Лотки, обобщенной на случай обратимых реакций декомпозиции и синтеза гидрида титана. Исследована зависимость амплитуды колебаний температуры газовой компоненты от плотности гидрида титана и способа нагрева от внешнего источника. Колебания температуры имеют затухающий характер и сменяются понижением температуры, либо формированием равновесного значения температуры в зависимости от теплообмена с внешней средой. Отмечены режимы роста температуры по окончанию колебаний при нестационарном нагреве. Результаты вычисления температуры удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [8]. Приводится динамика колебаний плотности компонент газовой и твердой фаз.

Кинетика реакций. Рассматривается кинетическая схема Лотки [1]

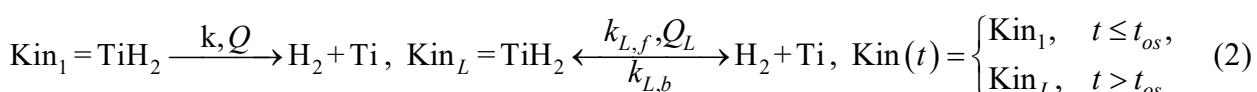


Уравнения для концентраций компонент линеаризуются в окрестности стационарной точки в фазовом пространстве $X = k_3/k_2$, $Y = k_1 A / k_3$. Применяя кинетику [1] к термической декомпозиции и синтезу дигидрида титана, получим следующие уравнения для изменения во времени безразмерных концентраций титана и водорода согласно кинетике Лотки (1):



Здесь Y_g , $Y_{S1} = \text{TiH}_2$, Y_{S2} – безразмерные концентрации молекул водорода, дигидрида титана и атомов титана соответственно; $Y_{g,e}$, $Y_{S2,e}$ – равновесные величины концентраций $Y_{g,e} = k_3/k_2$, $Y_{S2,e} = k_1/k_3$, $k_1 = 0.1$, $k_2 = 1$, $1 \leq k_3 \leq 3$ [1].

Кинетические схемы термической декомпозиции и синтеза TiH_2



Хорошо известно, что реакция горения гидрида титана является эндотермической. В рассматриваемой модели обратимых реакций (2) поглощение тепла на прямой стадии (2) восполняется и превышается тепловым эффектом обратной стадии – горения водорода в присутствии титана, что приводит к итоговому экзотермическому эффекту декомпозиции – синтеза TiH_2 .

В формулах кинетики (2) приняты обозначения: Q и Q_L – тепловые эффекты; k и $k_{L,f}$, $k_{L,b}$ – константы скоростей первой и второй стадий, $k_{L,f} = k_2, k_3$, $k_{L,b} = k_2$.

2. Математическая модель

Определяющие уравнения сохранения массы и теплового баланса:

$$\frac{\partial \chi \rho_{1g}}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_{1g} \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left(\chi \frac{D_{1g}}{Pe_{1g}} \nabla \rho_{1g} \right) + \frac{M_{1g}}{M_{1s}} J_L, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(1-\chi)\rho_{1S}}{\partial t} = -J_L + \nabla \cdot [(1-\chi)D_{1S}\nabla\rho_{1S}], \quad (4)$$

$$\frac{\partial(1-\chi)\rho_{2S}}{\partial t} = +\frac{M_{2S}}{M_{1S}}J_L + \nabla \cdot [(1-\chi)D_{2S}\nabla\rho_{2S}], \quad (5)$$

$$\rho_g c_{pg} \chi \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T_g \right) + c_g T_g \chi J_{S \rightarrow g} = \nabla \cdot \left(\chi \frac{D_{Tg}}{Pe_{Tg}} \nabla T_g \right) - \kappa \chi (1-\chi) (T_g - T_S) + \chi Q J_L, \quad (5)$$

$$\rho_S c_S (1-\chi) \frac{\partial T_S}{\partial t} = \nabla \cdot \left[(1-\chi) \frac{\lambda_S}{Pe_{Ts}} \nabla T_S \right] + \kappa \chi (1-\chi) (T_g - T_S) + (1-\chi) Q J_L \quad (6)$$

Уравнение движения газа в порах:

$$\frac{\partial \chi \rho_g \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\chi \rho_g \mathbf{u} \mathbf{u}) + Ma^{-2} \nabla p = \frac{\chi}{\xi Re} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{S}_V \quad (7)$$

Здесь p – давление газовой фазы; $\boldsymbol{\tau} = \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right]$ – тензор вязких напряжений; $\mathbf{S}_V = -\frac{\chi}{k_f Re} \mathbf{u}$ – поровое сопротивление; Ma и Re – числа Маха и Рейнольдса [28];

$J_L = k_2 (Y_{g,e} Y_{S2} + Y_g Y_{S2,e}) \rho_{1S} (1-\chi) k_f \exp\left(\frac{T_S}{1+\beta T_S}\right)$; $Q_r = Q \chi (1-\chi) \rho_{1S} \rho_g k \exp\left(\frac{T}{\beta T + 1}\right)$ – тепловой поток экзотермической реакции; Q_D – дисперсионный тепловой поток, $Q_D = \zeta_D \nabla \cdot [(1.8|u| + 0.025|v|) \nabla T]$, учитывающий анизотропию тепловой дисперсии в продольном и радиальном направлениях ([31]); параметр дисперсии записывается в виде

$$\zeta_D = \chi d_p \frac{\lambda_{TiH2}}{\lambda_0}, \quad (8)$$

где χ – пористость; d_p – диаметр частиц; $\frac{\lambda_{TiH2}}{\lambda_0}$ – отношение теплопроводностей карбида титана и газа.

Границные условия

Границные условия на входе $x = 0$ в реактор:

$$\frac{1}{Pe_{Tg}} \frac{\partial T_g}{\partial n} = q_f(t), \quad -\frac{1}{Pe_{Ts}} \frac{\partial T_S}{\partial n} = q_f(t), \quad \frac{\partial \rho_{jS}}{\partial n} = 0, \quad j = 1, 2, \quad \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \quad (9)$$

Границные условия на выходе $x = L$ из реактора:

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_S), \quad \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \quad (10)$$

Границные условия на наружной стенке $r = 1$:

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_g), \quad \frac{\partial T_S}{\partial n} = \alpha_{ex} (T_{ex} - T_S), \quad \frac{\partial \rho_g}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial n} = 0, \quad v = 0 \quad (11)$$

Границные условия на оси симметрии реактора:

$$t > 0, r = 0 : \frac{\partial T_g}{\partial n} = 0, \frac{\partial T_S}{\partial n} = 0, \frac{\partial u}{\partial n} = 0, v = 0 \quad (12)$$

В начальный момент времени задаются: температура, плотность компонент газа и нулевая скорость газа.

В формулах (3)–(12) используются обозначения: $l_0^* = 0.005$ м; $t_0^* = 5$ с; x, r – осевая и радиальная переменные в цилиндрических координатах; $u_0^* = 0.001$ м·с⁻¹ – характерная скорость газа; $c_{pg} = C_{pg}^* / c_p^*$ – теплоемкость газа, $c_p^* = C_{p,air} = 1114$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; D_0^* м²·с⁻¹ – коэффициент диффузии; α_{ex} – коэффициент теплообмена; T_g, T_S К – температура газа и твердой фазы; $T_g^* = T_0^* (1 + \beta T_g)$, $T_S^* = T_0^* (1 + \beta T_S)$; $p = \rho_g (1 + \beta T_g)$ – давление газа; $\beta = R^* T_0^* / E^*$ – безразмерный параметр, характеризующий энергию активации; R^*, E^* – газовая постоянная, энергия активации; $Q_f^* = -\frac{Q_f^* t_0^* k^*}{\rho_0^* c_p^* T_0^*}$, $Q_f^* = 125000$ Дж·моль⁻¹; $Q_b^* = -\frac{Q_b^* t_0^* k^*}{\rho_0^* c_p^* T_0^*}$, $Q_b^* = 280000$ Дж·моль⁻¹ – тепловой эффект горения; $\tilde{c}_S, \tilde{c}_{pg}$ – теплоемкости; λ_S, λ_g – коэффициенты теплопроводности; Pe_{Tg} и Pe_1 – тепловое и диффузионное число Пекле; $Pe_T = \frac{l_0^{*2} \rho_0^* c_p^*}{t_0^* \lambda_g}$, $Pe_1 = \frac{l_0^{*2}}{t_0^* D_0^*}$; индекс *air* относится к параметрам для воздуха при нормальных условиях; $A^* = 0.015$ м² – характерная площадь реактора; $V_0^* = 1.1 \times 10^{-4}$ м³ – характерный объем реактора; $r_p^* = 10^{-5}$ м – характерный радиус частицы.

Коэффициент теплообмена между газовой и твердой фазами описывается с помощью формулы Левека [28] в виде

$$\kappa = \kappa_0 \left(1 + Re_{loc}^{0.3} Pe_{Tloc}^{0.3} \right),$$

где $\kappa_0 = \kappa_0^* l_0^* A^* / (c_p^* \rho_0^* V^*)$; $Re_{loc} = Re |\mathbf{u}| \rho_g$, $Pe_{Tloc} = Pe_{Tg} |\mathbf{u}| \rho_g$ – локальные числа Рейнольдса и Пекле [27]; $\tilde{r}_{por} = \frac{r_{por}}{r_{por,0}}$; $d_p = 2r_p$, $r_{por,0} = 2 \times 10^{-5}$ м – средний радиус поры; $k_f = \chi \frac{\tilde{r}_{por}^2}{8}$ м² – [28]; $\tilde{k}_f = \frac{k_f}{k_{f0}}$ $k_{f0} = 10^{-12}$ м² – характерная проницаемость; $\tilde{k}_f = \chi \frac{\tilde{r}_{por}^2}{8}$ – безразмерная проницаемость; $\tilde{k}_{f0} = k_f^0 / k_{f0}$; $Ze = \frac{E}{RT_b} \cdot \left(\frac{T_b - T_c}{T_b} \right)$, $Ze = \frac{1}{\beta} \cdot \left(\frac{Q}{Q+1} \right)$, $Le = \frac{\rho c D_{lg}}{\lambda}$, $D_i = \tilde{D}_i D^*$ $E_{act} = 174 \div 215$ кДж·моль⁻¹, $Ze = 8 \div 10$, $Le_i = 0 \sim 0.04$.

Рассматривались три варианта нагревания смеси реагентов: n_0, n_1, n_2

$$q_f(t) = \begin{cases} q_{in}, & 0 < t \leq t_f; \\ q_{in} + q_1 t, & 0 < t \leq t_1; \quad q_1 t_1, \quad t > t_1 \\ q_{in} + q_1 t, & 0 < t \leq t_1; \quad q_1 t, \quad t_1 < t \leq t_f \end{cases} \quad (13)$$

В модели и стационарного нагрева применен вариант – n_0 ; для моделирования нестационарного нагрева на стадии термической декомпозиции используются варианты n_1 и n_2 .

3. Результаты численного моделирования

Был применен метод конечных элементов с неравномерным распределением и сгущением в зонах больших градиентов [30, 31] и позволил выявить сложные структуры тепловых полей [30, 31]. Точность результатов моделирования проверялась с использованием различных сеток и адаптации сетки в зоне больших градиентов. Результаты были подтверждены сгущением сетки. Использовались сетки $N_{cel} = 13233$ и $N_{cel} = 52927$ расчетных ячеек, получена близкая скорость движения фронта горения, скорость синтеза, распределения полей температуры и др. искомых величин для различных сеток.

Расчеты проводились для пористого состава реагентов с порами микронного размера при следующих безразмерных параметрах: $\beta \approx 0.24$, $\gamma \approx 0.288$, $Q_f = -60$, $Q_b = 80 \div 120$, $\text{Re} = 10^{-2} \div 10^{-1}$, $\text{Pe} = 10^{-2} \div 10^{-1}$, $t_{init} = 0.05 \div 0.5$, $\chi = 0.5$, $\xi = 1.5$ для масштабированных скоростей кинетики Лотки $k_1 = 10$, $k_2 = 100$, $k_3 = 300$.

На рис. 1–4 и рис. 7–11 представлены результаты при постоянном во времени нагреве реагентов (см. (13), вариант n_0). Влияние нестационарного нагрева (см. (13), варианты n_1 и n_2) показано на рис. 5. и рис. 6.

Начало появления осцилляций $t = t_{osc}$ определяется порогом теплового потока, который зависит от теплового эффекта реакций, потерей тепла на внешней границе реактора при теплообмене с внешней средой и от диффузии тепла в реагентах. По мере уменьшения плотности TiH_2 до малой величины в отдельной области реактора работа реактора переходит в неустойчивый режим «неправильного поведения» с резким увеличением температуры, если тепловыделение превышает пороговое значение декомпозиции TiH_2 . Рассмотрены три варианта моделирования: при малой, средней и большой начальной плотности TiH_2 .

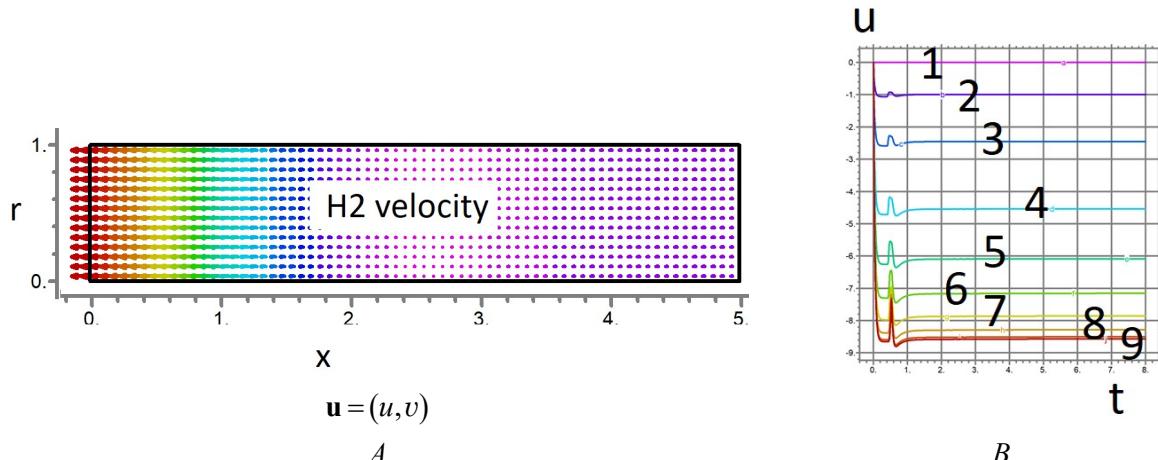


Рис. 1. A – расчетная область $0 \leq x \leq L$, $0 \leq r \leq 1$. По оси абсцисс – продольная координата цилиндрического реактора, по оси ординат – радиальная переменная. Нагрев производится тепловым потоком в сечении $x = 0$; $0 < r < 1$ (см. (9)). На внешней границе $r = 1$; $0 \leq x \leq L$ и $0 \leq r \leq 1$; $x = L$ задаются условия теплообмена (10), (11), на оси реактора $r = 0$; $0 \leq x \leq L$, $L = 5$ ставятся условия симметрии (12). Стрелками показано поле скорости водорода, который выделяется из гидрида титана в момент времени $t = 0.9$. B – иллюстрирует динамику продольной составляющей вектора скорости $\mathbf{u} = (u, v)$ в процессе термической декомпозиции. Линии 1, ..., 9 показывают изменение во времени продольной скорости в точках с координатами $r = 0.5$; $x_j = j \cdot \Delta x$, $\Delta x = L / 8$, $j = 0, \dots, 8$

На рис. 2, A расчет сравнивается с экспериментом рис. 2, B, линия 2 для начальной плотности гидрида $\rho_{1S}^0 = 1.1 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-3}$ ($\rho_{1S}^0 = \rho_{\text{TiH}_2}$). На рис. 2, C и рис. 2, D приведены колебания температуры водорода при начальной плотности гидрида $\rho_{1S}^0 = 3 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-3}$. Расчет – на рис. 2, C, эксперимент – линия 3 на рис. 2, D.

Расчеты демонстрируют качественное согласие с экспериментом при малой и большой начальной плотности TiH_2 .

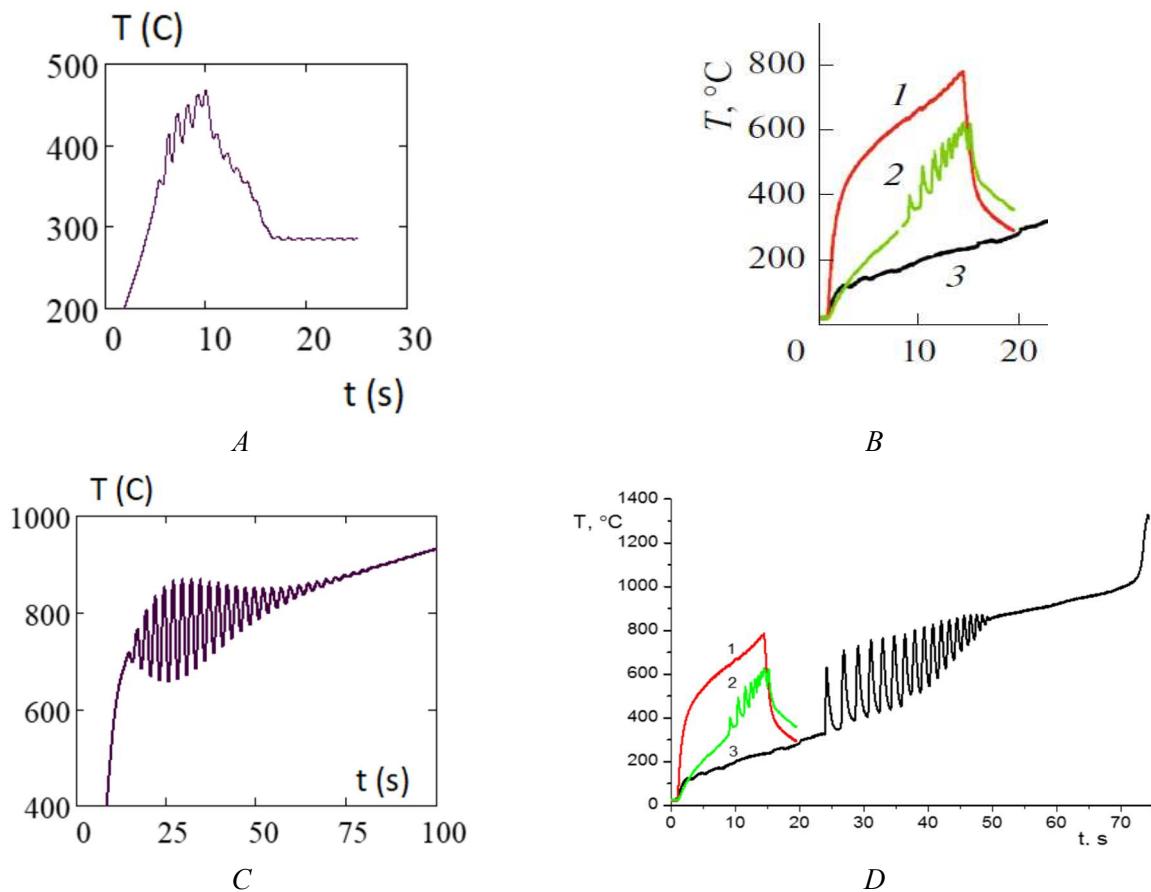


Рис. 2. Сопоставление колебаний температуры, для расчета при коэффициенте теплообмена $\alpha_{ex} = 10^{-4}$ (слева) с экспериментом [8], (справа)

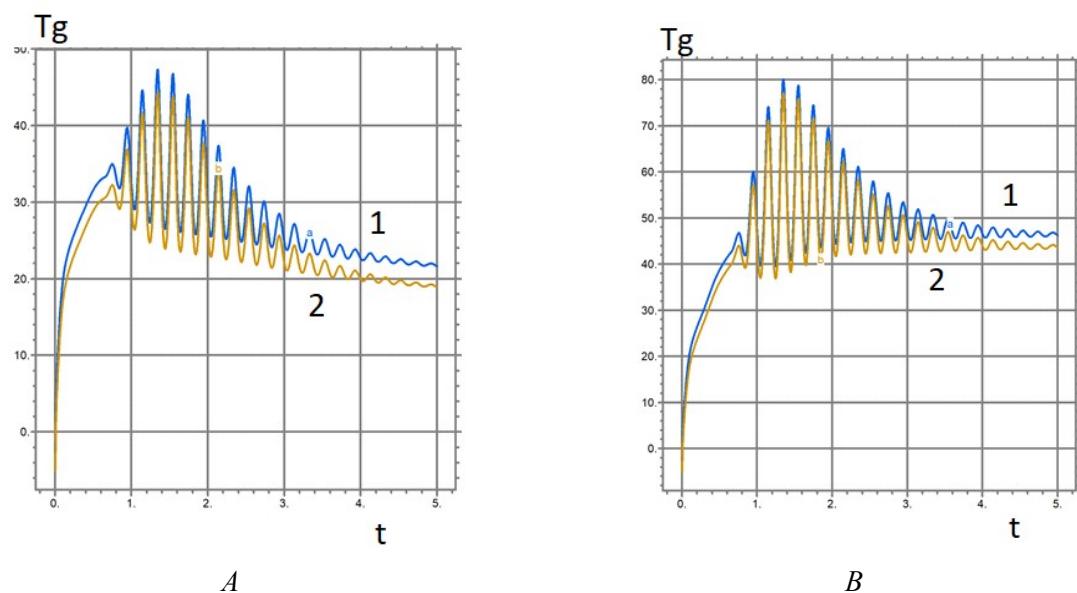


Рис. 3. Температура при стационарном нагреве для начальной плотности, $\rho_{IS}^0 = 0.6$. Влияние коэффициента теплообмена α_{ex} с внешней средой: A – $\alpha_{ex} = 10^{-4}$; B – $\alpha_{ex} = 0$. Показана динамика температуры в точках с координатами (0,0) и (0.1,0), линии 1 и 2

Отметим максимальные амплитуды колебаний температуры около 48 (рис. 3, A) и 80 (рис. 3, B), а также постоянную величину температуры $T_g = \text{const}$ (рис. 3, B), после прекращения колебательной стадии, т.к. нет потери тепла на внешней границе при $\alpha_{ex} = 0$. Снижение

температуры по окончанию колебаний (рис. 3, A), объясняется потерями тепла при теплообмене с внешней средой.

Отметим макс давления 4 (рис. 4, B) при отсутствии потерь тепла на внешней границе, превышающий более чем в три раза максимум давления 1.3 (рис. 4, A) при потерях тепла, $\alpha_{ex} = 0.001$.

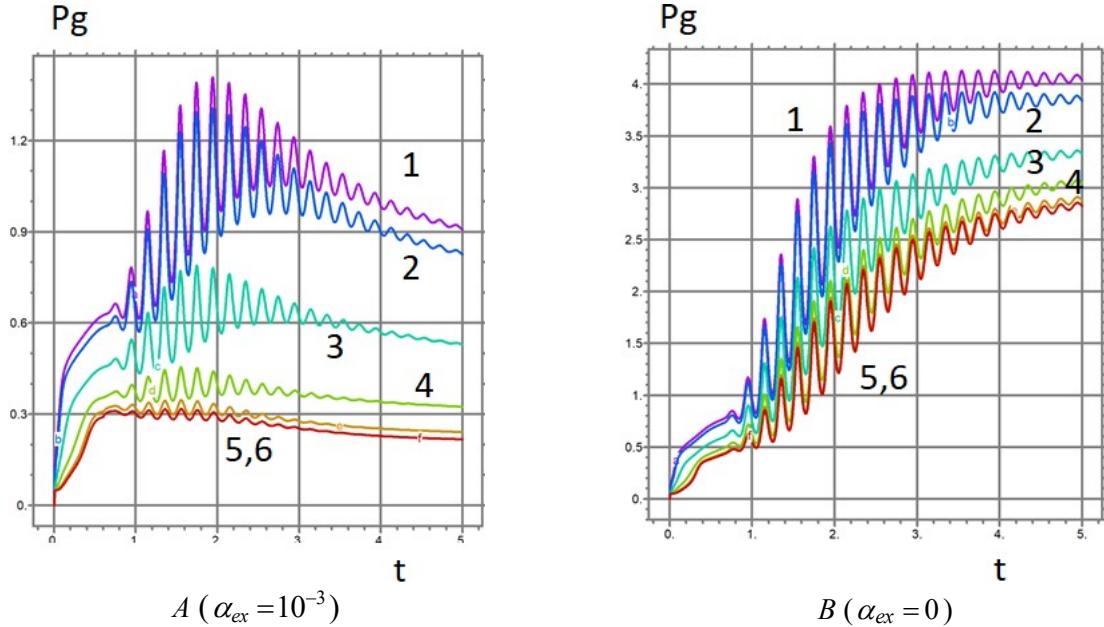


Рис. 4. Давление при стационарном нагреве для параметров: $\rho_{IS}^0 = 0.6$, $t_{osc} = 0.8$. Влияние коэффициента теплообмена с внешней средой: A – $\alpha_{ex} = 0.001$, B – $\alpha_{ex} = 0$. Показана зависимость от времени давления газа (линии 1, 2, ..., 6) в точках с координатами (0, 0.5), (0.15, 0.5), (0.75, 0.5), (1.5, 0.5), (2.25, 0.5), (3, 0.5)

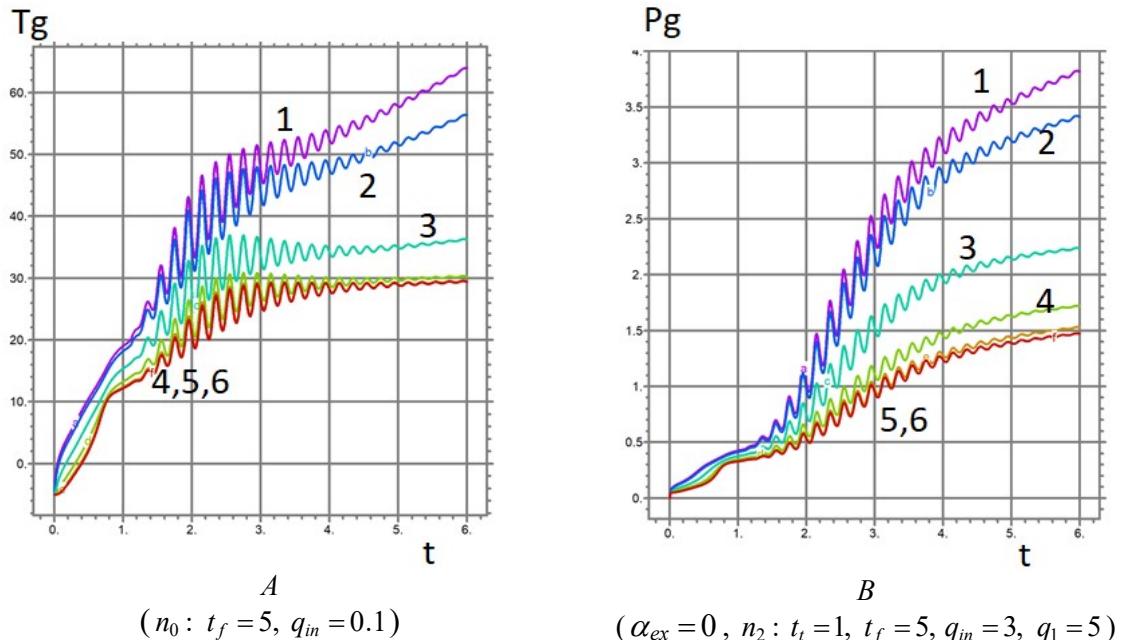


Рис. 5. Нестационарный нагрев $n_0 : t_f = 5$, $q_{in} = 0.1$. Рост температуры (A) и давления (B), $t_{osc} = 0.6$, $\rho_{IS}^0 = 0.6$. Линии 1,2, ..., 6 показывают динамику температуры и давления в точках с координатами: (0, 0.5), (0.15, 0.5), (0.75, 0.5), (1.5, 0.5), (2.25, 0.5), (3, 0.5), $n_2 : t_t = 1$, $t_f = 5$, $q_{in} = 3$, $q_1 = 5$

Можно отметить рост температуры и давления на колебательной стадии, а также неравномерность прогрева при удалении от сечения $x = 0$, инициации горения.

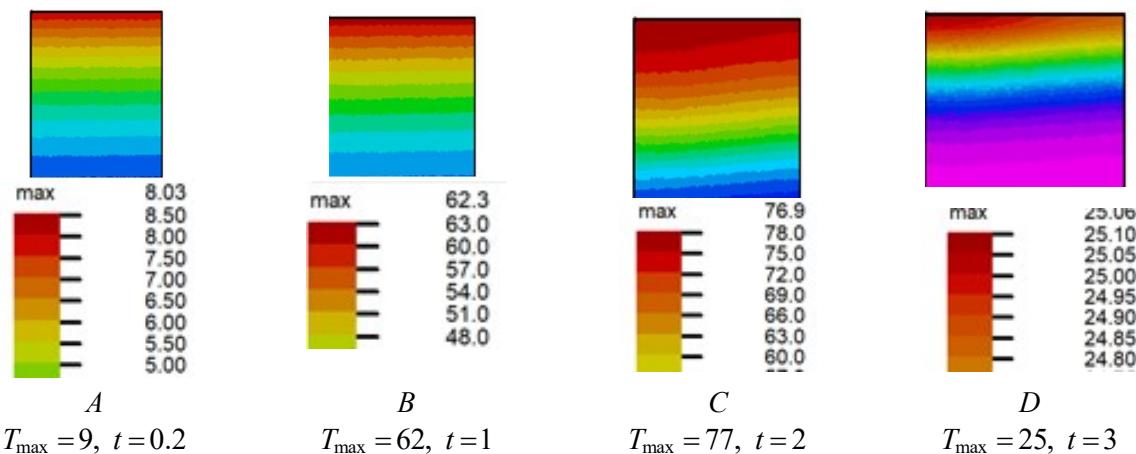


Рис. 6. Нестационарный нагрев n_0 : $t_f = 5$, $q_{in} = 0.1$. Распределения температуры в реакторе в моменты времени $t = 0.2, 1, 2, 3$. Радиальная и осевая координаты координатные оси направлены горизонтально (слева направо) и вертикально (сверху вниз)

Температура не меняется вдоль радиальной координаты, максимальная температура достигается при $x = 0$. Получены следующие величины максимумы температуры газа $T_{\max} = 9, t = 0.2, T_{\max} = 62, t = 1, T_{\max} = 77, t = 2, T_{\max} = 25, t = 3$.

На рис. 7 показано восстановление TiH_2 на коротких отрезках времени (рис. 7, *A*) и зависимость от времени плотности H_2 (рис. 7, *B*).

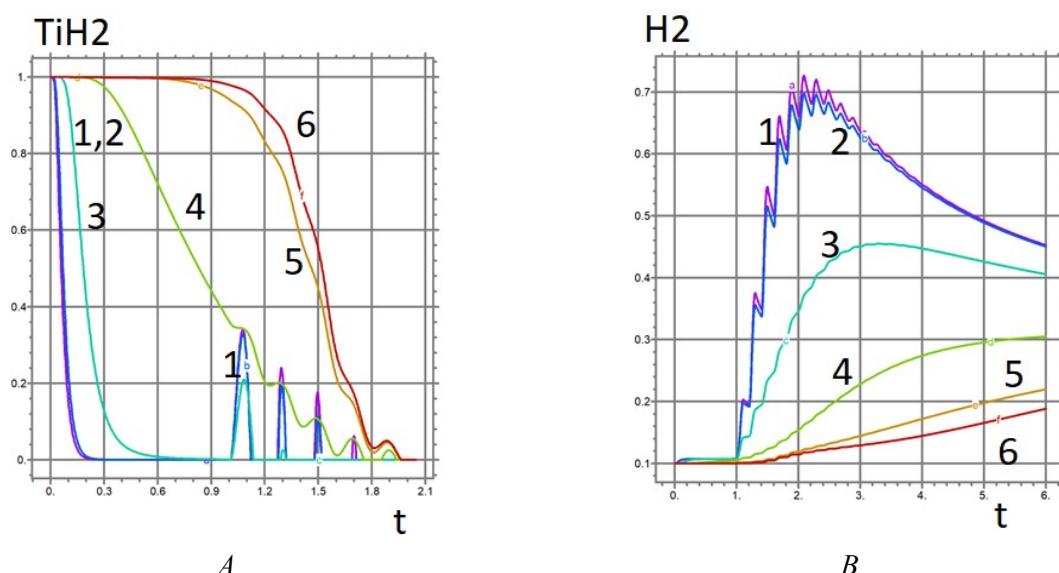


Рис. 7. Динамика декомпозиции и восстановления TiH_2 при стационарном нагреве, показано восстановление TiH_2 на коротких отрезках времени (рис. 7, *A*) и зависимость от времени плотности H_2 (рис. 7, *B*). Модель n_0 : $t_f = 5$, $q_{in} = 0.1$. Линии 1, ..., 6 – декомпозиция в точках с координатами $(0, 0.5)$, $(0.15, 0.5)$, $(0.75, 0.5)$, $(1.5, 0.5)$, $(2.25, 0.5)$, $(3, 0.5)$

Можно отметить появление кратковременных промежутков времени, на которых гидрид титана, появившись обратной реакции, не успел прореагировать. Это объясняется большей скоростью восстановления гидрида титана, в сравнении с результатами на рис. 2–7. Величины TiH_2 достигнув максимума, уменьшаются по мере затухания колебаний температуры.

Показано, что смена режима нестационарного нагрева мало влияет на выход водорода на периферии (линии 4, 5) и сильно влияет на плотность водорода в области колебаний (линии 1, 2).

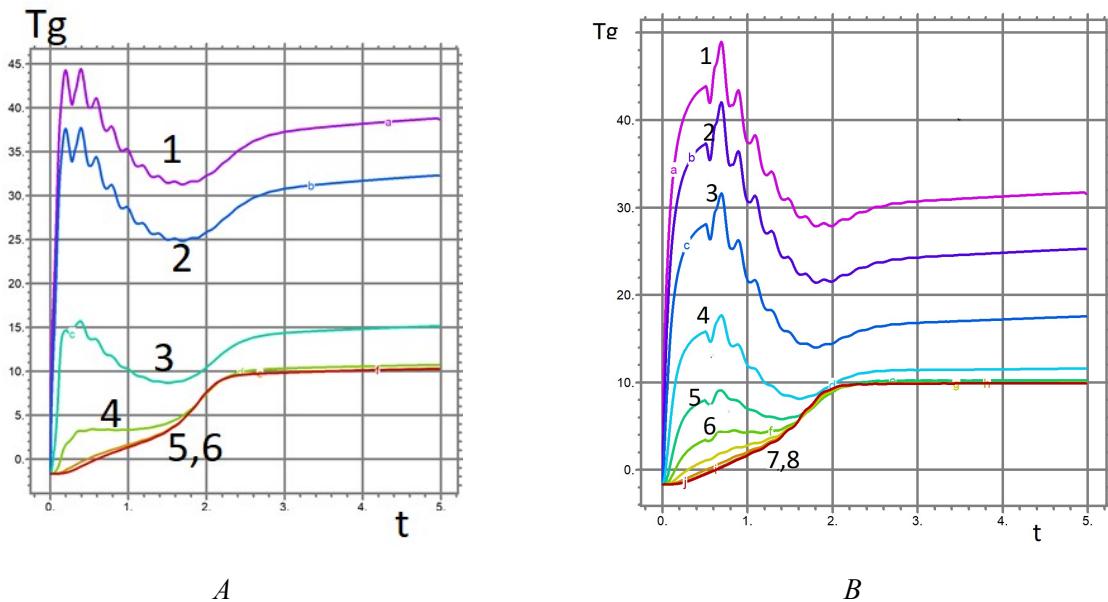


Рис. 8. Влияние момента возникновения колебаний $t_{osc} = 0$ и $t_{osc} = 0.5$ на динамику T_g на оси симметрии реактора при стационарном нагреве. Линии 1, ..., 6 относятся к точкам с координатами $(0, 0.5)$, $(0.15, 0.5)$, ..., $(3, 0.5)$. Отметим более высокую температуру при $t_{osc} = 0$ (линии 1, 2, 3 на рис. 8, A и B)

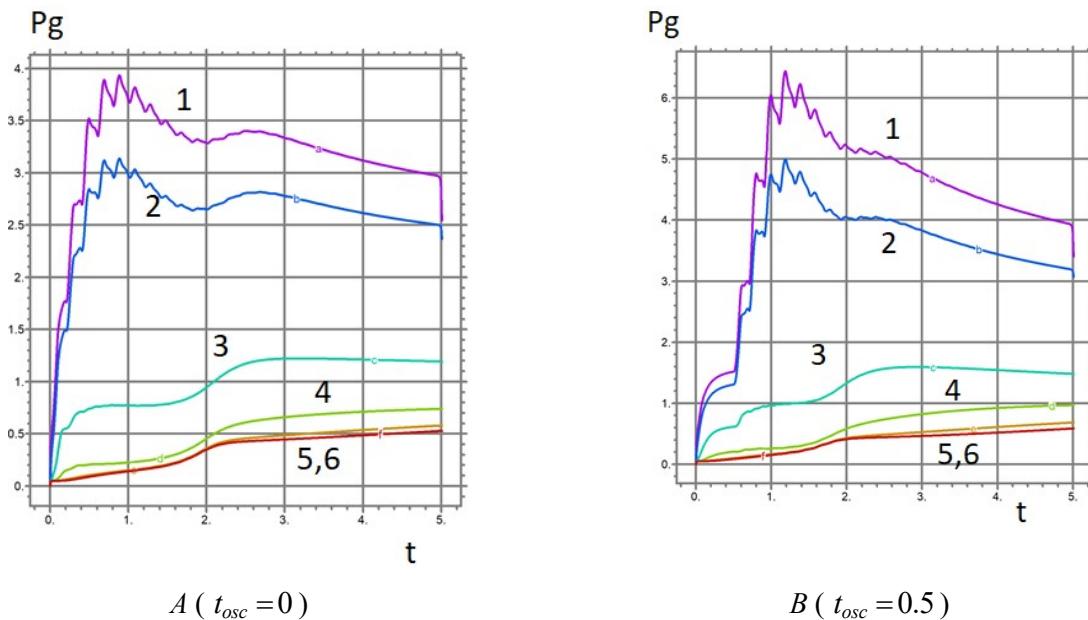


Рис. 9. Влияние момента времени возникновения колебаний $t = t_{osc}$ на динамику давления водорода $P_g(t, x, 0.5)$ при стационарном нагреве. Линии 1, ..., 6 – декомпозиция в точках с координатами $(0, 0.5)$, $(0.15, 0.5)$, $(0.75, 0.5)$, $(1.5, 0.5)$, $(2.25, 0.5)$, $(3, 0.5)$

На рис. 10 представлена динамика декомпозиции и восстановления TiH_2 , для промежутков времени, на которых дигидрид титана, появившись в обратной реакции, не успел прореагировать $t_{osc} = 0$, $t_{osc} = 0.5$.

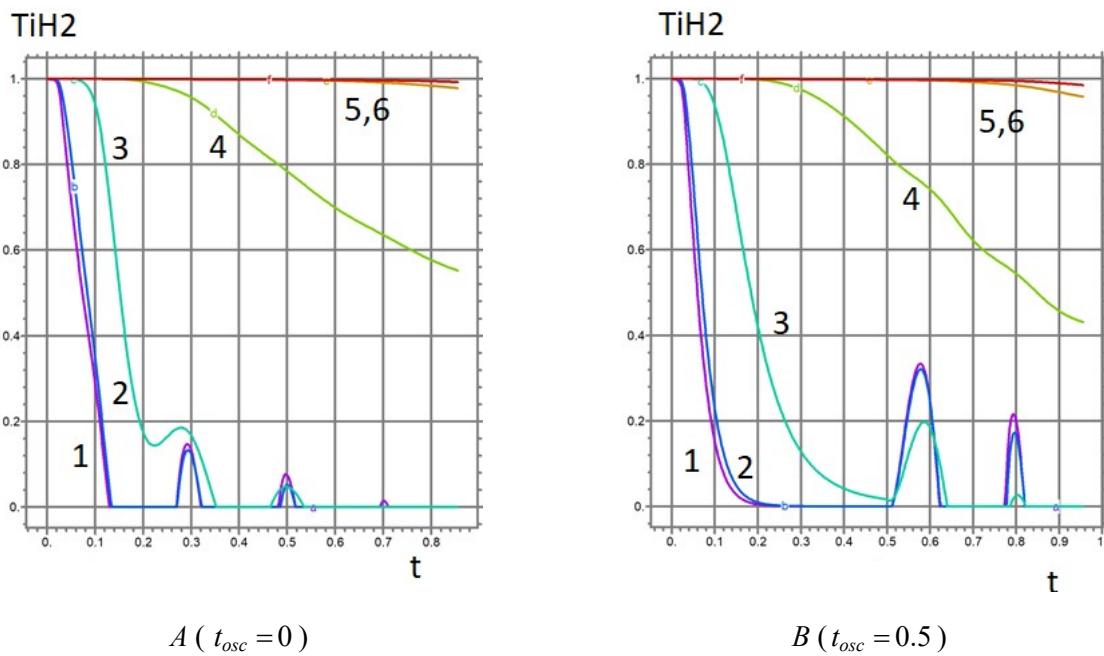


Рис. 10. Динамика декомпозиции и восстановления TiH_2 , при $t_{osc} = 0$ при стационарном нагреве. Линии 1, ..., 6 – декомпозиция в точках с координатами $(0, 0.5)$, $(0.15, 0.5)$, $(0.75, 0.5)$, $(1.5, 0.5)$, $(2.25, 0.5)$, $(3, 0.5)$. Линии 1, 2, 3 показывают восстановление TiH_2 на отрезках времени $0.5 < t < 0.62$ и $0.78 < t > 0.81$

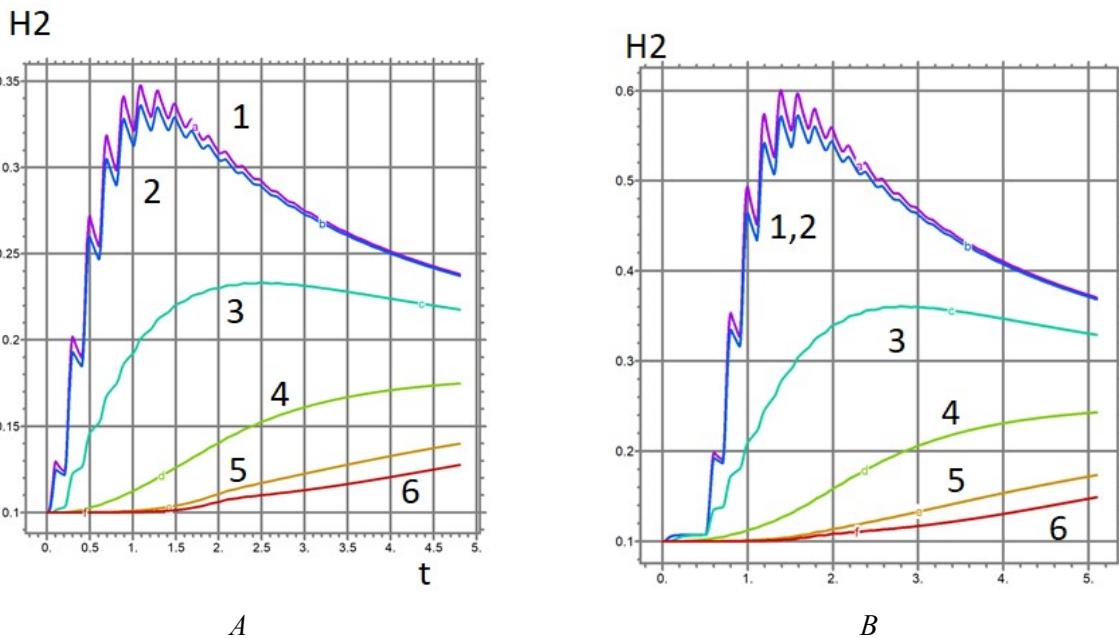


Рис. 11. Изменение плотности водорода во времени при двух моментах начала колебаний: $t_{osc} = 0$ и $t_{osc} = 0.5$ при стационарном нагреве. Линии 1, ..., 6 – плотность H_2 в точках с координатами $(0, 0.5)$, $(0.15, 0.5)$, $(0.75, 0.5)$, $(1.5, 0.5)$, $(2.25, 0.5)$, $(3, 0.5)$

Отметим появление колебаний (линии 1, 2) только в области реактора с достаточно высокой температурой. Эта область реактора расположена вблизи источника нагрева. При возникновении колебаний в момент $t_{osc} = 0.5$ максимальная величина плотности водород вдвое превышает максимум H_2 при $t_{osc} = 0$.

4. Обсуждение результатов

Представлены результаты исследования колебаний при различной начальной плотности TiH_2 . Проведено численное моделирование колебательных процессов термической декомпозиции гидрида титана в цилиндрическом реакторе с применением кинетической схемы Лотки. Система определяющих уравнений состоит из уравнения движения газа в порах, сохранения массы компонент и теплового баланса, включающих конечную скорость диффузию вещества и тепловую дисперсию наряду с кинетикой Лотки, обобщенной на случай обратимых реакций декомпозиции и восстановления гидрида титана. Исследована зависимость амплитуды колебаний температуры, плотности и давления газовой компоненты от начальной плотности гидрида титана и способа нагрева от внешнего источника.

Многочисленными расчетами установлено, что нагрев на входе в реактор и теплообмен с внешней средой – два существенных фактора, влияющих на динамику колебаний. Колебания затухают на интервале времени, который зависит от начальной плотности гидрида титана и способа нагрева. Прослеживается уменьшение, либо рост температуры после колебательной стадии (см. рис. 3 и 4). Получены данные распределения плотностей реагентов и продуктов, частоты и амплитуды колебаний температуры, давления газа и концентраций в режиме неправильного поведения реактора.

Расчеты показали, что возникновения колебаний температуры водорода и плотностей водорода, титана и гидрида титана возможно при достаточно высоком тепловом потоке от внешнего источника, с ростом потерь на границе неправильное поведение реактора не отмечено и осцилляции не появляются. Осцилляции появляются раньше для малой начальной плотности TiH_2 , чем при средней большой плотности (см. рис. 2, A и рис. 2, B).

Остановимся на механизме возникновения колебаний. Априори ясно, что при нагревании пористого гидрида титана с выделением водорода образуется пламя, температура которого сначала растет, а затем уменьшается, когда пламя гаснет и этот процесс может повторяться по мере декомпозиции гидрида с выделением новых порций водорода.

Как установлено [8] при нагреве компактного образца возникает газовое пламя шарообразной формы, которое сначала растет, а затем угасает; этот процесс повторяется много-кратно. Наблюдаемый колебательный процесс горения является самопроизвольным и самоорганизующимся. Периодические колебания температуры наблюдаются в газовой фазе в виде релаксационных колебаний (типа «вспышка-затухание»). Число, частота и амплитуда колебаний зависят от размера и плотности образца и от скорости нагрева. Эти качественные зависимости подтверждены расчетами на основе предлагаемой модели. Установлено, что кинетика выделения газообразного водорода из гидрида имеет решающее значение для применения TiH_2 . Возникновение колебаний можно объяснить двумя причинами:

1) возникновением тепловой неустойчивости в работе химического реактора при «неправильном поведении» (см. [26, 27]);

2) появлением колебательной моды в распространении пламени при числе Льюиса меньшим единицы в случае, когда стационарное пламя может оказаться неустойчивым по отношению к переходу в режим пульсирующего распространения (см. [32, 33]).

В работах [26–28] показано существенное дисперсии в образовании горячих зон после уменьшения реагента в соседней области реактора, а также формирование структур спирально раскручивающихся зон с локальными максимумами температуры и областями сравнительно низкой температуры при спиновом горении на плоскости. Отмечен эффект перегрева вблизи границы, возникающий перед последующим охлаждением из-за свободного теплообмена на внешней круговой границе. Расчеты показали, что при малой молекулярной теплопроводности нагретое ядро спинового горения формируется при взаимном влиянии тепловой дисперсии и быстрого конвективного переноса тепла в радиальном направлении из области нагрева. На наш взгляд имеется аналогия в механизме начала колебаний и их развития между колебаниями температуры водорода и процессами в переходах реактора в режим

неправильного поведения [25, 26]. Результаты данной работы можно использовать для количественного описания спонтанного роста температуры после образовавшегося дефицита гидрида титана в одной части реактора.

Предложенное обобщение автоколебательной кинетики Лотки дополненное диффузией TiH_2 , Ti и H_2 , позволило выявить механизм перехода реактора в волновой режим в процессе термической декомпозиции гидрида титана. Скорость сгорания H_2 превышает скорость регенерации H_2 на стадии восстановления TiH_2 . В расчетах на рис. 7 и рис. 10 отмечены отдельные интервалы времени, на которых TiH_2 не полностью восстановился

5. Заключение

Температурные колебания согласуются (качественно) с публикованными данными экспериментов [8]. Нагрев на входе в реактор и теплообмен с внешней средой – два существенных фактора, влияющих на динамику колебаний. Исследования показали, что с ростом потерь на границе неправильное поведение не отмечено и осцилляции не появляются. Прослеживается уменьшение либо рост температуры после завершения колебательной стадии.

Получены данные распределения плотностей реагентов и продуктов, частоты и амplitуды колебаний температуры, давления газа и концентраций в режиме неправильного поведения реактора.

Большая начальная плотность TiH_2 существенно затягивает во времени появление колебательной моды в работе реактора. После завершения стадии колебаний температуры получен временной интервал бесколебательного роста температуры (см. рис. 5). Важным фактором появления и развития колебаний является тепловая дисперсия, которая является триггером появления флюктуаций скорости, показанных на рис. 1, В при заданном режиме нагрева. Показано влияние момента времени возникновения колебаний на динамику давления и TiH_2 (см. рис. 9 и 10).

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена по теме государственного задания № госрегистрации 124012500440-9.

Литература

1. Lotka A. J. Contribution to the theory of periodic reactions // J. Phys. Chem. 1910. Vol. 14, Issue 3.
2. Корзухин М. Д., Жаботинский А. М. Математическое моделирование химических и экологических автоколебательных систем. М.: Наука. 1965.
3. Куркина Е. С., Макеев А. Г. Математическое моделирование колебаний в химической реакции типа Лотки, происходящей на поверхности катализатора // Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ. М.: МАКС Пресс. 2011. № 39. С. 70–99.
4. Куретова Е. Д., Куркина Е. С. Общая математическая модель химической реакции, протекающей в слое зернистого катализатора // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2002. Т. 42. № 7. С. 1080–1093.
5. Куркина Е. С., Макарова С. М., Слинько М. М. Математическое моделирование автоколебаний скорости реакций окисления окиси углерода на металлических катализаторах // Матем. Моделирование. 1990. Т. 2. № 1. С. 14–26.
6. Shkadinskii K. G., Khaikin B. I., and Merzhanov A. G. Propagation of a pulsating exothermic reaction front in the condensed phase // Combust. Explos. Shock Waves. 1971. No. 7. Pp. 15–22. <https://doi.org/10.1007/BF00748907>
7. Пурмаль А. П. Простая кинетика сложных реакций: учебное пособие. М.: МФТИ. 2011. 109 с.
8. Vadchenko S. G., Rogachev A. S. Evidence of an Oscillating Reaction during Heating of TiH_2 in Air // Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2024. Vol. 33. No. 3. Pp. 245–248. DOI: 10.3103/S1061386224700213

9. Спивак Л. В. Три стадии термической декомпозиции гидрида титана в среде с низким парциальным давлением водорода // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. Вып. 3. 2015. С. 13–21.
10. Хохонов А. А., Шайхатдинов Ф. А., Бобровский В. А., Агарков Д. А., Бредихин С. И., Чичиров А. А., Рыбина Е. О. Технологии хранения водорода. Водородные накопители энергии // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. Вып. 12. С. 47–52.
11. Gromov A. R., Kouznetsova N. N., Yudina S. L., and Lunin V. V. The investigation of titanium hydride oxidation process // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 261. No. 1–2. Pp. 269–272. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00193-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00193-X)
12. Young G., Jian G., Jacob R., and Zachariah M. R. Decomposition and ignition characteristics of titanium hydride at high heating rates // Combust. Sci. Technol. 2015. Vol. 187. Pp. 1182–1194. <https://doi.org/10.1080/00102202.2015.1019619>
13. Kaciulis S., Soltani P., Mezzi A., Montanari R., Lapi G., Richetta M., Varone A., Barbieri G. Oxidative treatment effect on TiH powders // Surf. Interface Analys. 2018. Vol. 50. No. 11. Pp. 1195–1199. <https://doi.org/10.1002/sia.6428>
14. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., and Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. No. 9. Pp. 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
15. Billur Sakintunaa, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. Pp. 1121–1140.
16. Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J. O. Nanocrystalline metal hydrides // J. Alloys Compds. 1997. Vol. 253–254. Pp. 70–9. DOI:10.1016/S0925-8388(96)02985-4
17. Zhu M, Zhu W. H, Chung C. Y, Chea Z. X, Lia Z. X. Microstructure and hydrogen absorption properties of nano-phase composite prepared by mechanical alloying of MmNi (CoAlMn) and Mg // J. Alloys Compds. 1999. Vol. 293–295. Pp. 531–535.
18. Kyoi D., Sato T., Rönnebro E., Kitamura N., Ueda A., Ito M., et al. A new ternary magnesium–titanium hydride Mg_7TiH_x with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides // J. Alloys Compds. 2004. Vol. 372. Pp. 213–217. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)01036-3
19. Dehouche Z., Djaozandry R., Huot J., Boily S., Goyette J., Bose T. K., et al. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride // J. Alloys Compds. 2000. Vol. 305. Pp. 264–271. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00718-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00718-0)
20. Liang G., Huot J., Boily S., Nestea A. V., Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 –Tm (Tm5Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // J. Alloys Compds. 1999. Vol. 292(1–2). Pp. 247–52. DOI:10.1016/S0925-8388(99)00442-9
21. Song M. Y., Bobet J-L., Darriet B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 // J. Alloys Compds. 2002. Vol. 340. Pp. 256–262. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00019-1
22. Oelerich W., Klassen T., Bormann T. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // J. Alloys Compds. 2001. Vol. 315. Pp. 237–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01284-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01284-6)
23. Suwarno S., Yartys V. A. Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption in Titanium // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 2017. Vol. 12. No. 3. Pp. 312–317. DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.3.810.312-317>
24. Sharma C. S., and Hughes R. The Behavior of an Adiabatic Fixed Bed Reactor for the Oxidation of Carbon Monoxide: I. General Parametric Studies // Chem. Eng. Sci., 1979. Vol. 34. No. 613. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85106-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85106-4)
25. Hoiberg J. A., Lyche B. C., and Foss A. S. Experimental Evaluation of Dynamic Models for a Fixed-Bed Catalytic Reactor // AIChE J. 1971. Vol. 17, Issue 6. Pp. 1434–1447. DOI: 10.1002/aic.690170627

26. Chen K., Martirosyan K. S., and Luss D. Hot Zones Formation During Regeneration of Diesel Particulate Filters // *AIChE Journal*. 2011. Vol. 57, Issue 2. Pp. 497–506. <https://doi.org/10.1002/aic.12266>
27. Марков А. А. Газодинамические и тепловые эффекты синтеза Микронных частиц методом горения углерода в прямоточном и трехзонном реактор // МЖГ. 2022. № 3. С. 17–29.
28. Марков А. А. Модели Навье–Стокса и Дарси–Бринкмана для синтеза микронных частиц магний–цинкового феррита // Теоретические основы химической технологии. 2024. Т. 58. № 3. С. 367–381. DOI: 10.31857/S0040357124030117
29. Scheidegger A. E. *The Physics of Flow through Porous Media*. University of Toronto Press. 1974. 353 p.
30. Марков А. А., Филимонов И. А. Модель нестационарного спирального горения на плоскости // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2021. Т. 22, вып. 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/935/>
31. Марков А. А. Тепловая дисперсия спирального горения на пористой плоскости // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2025. Т. 26, вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2025-26-2/articles/1140>
32. Зельдович Я. Б., Баренблatt Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 480 с.
33. Новиков С. С., Рязанцев Ю. С. О существовании и единственности решения системы уравнений тепловой теории горения // ПМТФ. 1965. № 4. С. 86–88.

References

1. Lotka A. J., Contribution to the theory of periodic reactions, *J. Phys. Chem.*, 1910, vol. 14, issue 3. DOI: 10.1021/J150111A004
2. Korzukhin M. D., Jabotinsky A. M., *Mathematical modeling of chemical and ecological self-oscillating system*, M.: Nauka Publ., 1965 [in Russian].
3. Kurkina E. S., Makeev A. G., Mathematical modeling of vibrations in a chemical reaction of the Tray type occurring on the surface of a catalyst, *Applied Mathematics and Computer Science: Proceedings of the Faculty of the Moscow State University of Applied Mathematics and Computer Science*, Moscow: MAKS Press, 2011, no. 39, pp. 70–99 [in Russian].
4. Kuretova E. D., Kurkina E. S., A general mathematical model of chemical reaction in a granular catalyst layer, *Comput. Math. Math. Phys.*, 2002, vol. 42, no. 7, pp. 1040–1052
5. Kurkina E. S., Makarova S. M., Slinko M. M., Mathematical modeling of self-oscillation rates of carbon monoxide oxidation reactions on metal catalysts, *Mat. Modeling*, 1990, vol. 2, no. 1, pp. 14–26 [in Russian].
6. Shkadinskii K. G., Khaikin B. I., and Merzhanov A. G., Propagation of a pulsating exothermic reaction front in the condensed phase, *Combust. Explos. Shock Waves*, 1971, no. 7, pp. 15–22. <https://doi.org/10.1007/BF00748907>
7. Purmal A. P., *Simple kinetics of complex reactions*, M.: MFTI, 2011, 109 p. [in Russian].
8. Vadchenko S. G., Rogachev A. S., Evidence of an Oscillating Reaction during Heating of TiH_2 in Air, *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2024, vol. 33, no. 3, pp. 245–248. DOI: 10.3103/S1061386224700213
9. Spivak L. V., Three stages of thermal decomposition of titanium hydride in a medium with a low partial pressure of hydrogen, *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2015, issue 3, pp. 13–21 [in Russian].
10. Khokhonov A. A., Shaikhatdinov F. A., Bobrovskii V. A., Agarkov D. A., Bredikhin S. I., Chichirov A. A., and Rybina E. O., Hydrogen storage technologies. Hydrogen energy stores, *Uspekhi Khim. Tekhnol.*, 2020, vol. 34, no. 12, pp. 47–52.

11. Gromov A. R., Kouznetsova N. N., Yudina S. L., and Lunin V. V., The investigation of titanium hydride oxidation process, *J. Alloys Compds.*, 1997, vol. 261, nos. 1–2, pp. 269–272.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00193-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00193-X)
12. Young G., Jian G., Jacob R., and Zachariah M. R., Decomposition and ignition characteristics of titanium hydride at high heating rates, *Combust. Sci. Technol.*, 2015, vol. 187, pp. 1182–1194.
<https://doi.org/10.1080/00102202.2015.1019619>
13. Kaciulis S., Soltani P., Mezzi A., Montanari R., Lapi G., Richetta M., Varone A., Barbieri G., Oxidative treatment effect on TiH powders, *Surf. Interface Analys.*, 2018, vol. 50, no. 11, pp. 1195–1199.
<https://doi.org/10.1002/sia.6428>
14. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., and Hirscher M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
15. Billur Sakintunaa, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, pp. 1121–1140.
16. Zaluski L, Zaluska A, Ström-Olsen J. O., Nanocrystalline metal hydrides, *J. Alloys Compds.*, 1997, vol. 253–254, pp. 70–9. DOI:10.1016/S0925-8388(96)02985-4
17. Zhu M., Zhu W. H., Chung C. Y., Chea Z. X., Lia Z. X., Microstructure and hydrogen absorption properties of nano-phase composite prepared by mechanical alloying of MmNi (CoAlMn) and Mg , *J. Alloys Compds.*, 1999, vol. 293–295, pp. 531–535.
18. Kyoi D., Sato T., Rönnebro E., Kitamura N., Ueda A., Ito M., et al., A new ternary magnesium–titanium hydride Mg_7TiH_x with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides, *J. Alloys Compds.*, 2004, vol. 372, pp. 213–217.
DOI: 10.1016/S0925-8388(03)01036-3
19. Dehouche Z., Djaozandry R., Huot J., Boily S., Goyette J., Bose T. K., et al., Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride, *J. Alloys Compds.*, 2000, vol. 305, pp. 264–271. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00718-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00718-0)
20. Liang G., Huot J., Boily S., Nestea A. V., Schulz R., Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 – Tm (Tm_5Ti , V, Mn, Fe and Ni) systems, *J. Alloys Compds.*, 1999, vol. 292(1–2), pp. 247–52. DOI:10.1016/S0925-8388(99)00442-9
21. Song M. Y., Bobet J-L., Darriet B., Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 , *J. Alloys Compds.*, 2002, vol. 340, pp. 256–62.
DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00019-1
22. Oelerich W., Klassen T., Bormann T., Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg -based materials, *J. Alloys Compds.*, 2001, vol. 315, pp. 237–42.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01284-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01284-6)
23. Suwarno S., Yartys V. A., Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption in Titanium, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 312–317.
DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.3.810.312-317>
24. Sharma C. S., and Hughes R., The Behavior of an Adiabatic Fixed Bed Reactor for the Oxidation of Carbon Monoxide: I. General Parametric Studies, *Chem. Eng. Sci.*, 1979a, vol. 34, no. 613.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85106-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85106-4)
25. Hoiberg J. A., Lyche B. C., and Foss A. S. Experimental Evaluation of Dynamic Models for a Fixed-Bed Catalytic Reactor, *AIChE J.*, 1971, vol. 17, issue 6, pp. 1434–1447. DOI: 10.1002/aic.690170627
26. Chen K., Martirosyan K. S., and Luss D., Hot Zones Formation During Regeneration of Diesel Particulate Filters, *AIChE Journal*, 2011, vol. 57, issue 2, pp. 497–506. <https://doi.org/10.1002/aic.12266>
27. Markov A. A., Gasdynamic and Thermal Effects of the Synthesis of Micron-Sized Particles by the Carbon Combustion Method in Straight-Flow and Three-Zone Reactors, *Fluid Dynamics*, 2022, vol. 57, no. 3, pp. 234–246. DOI: 10.1134/S0015462822030132

28. Markov A. A., Navier–Stokes and Darcy–Brinkmann Models for Synthesis of Micron Particles of Magnesium–Zinc Ferrite, *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2024, vol. 58, no. 3, pp. 1594–1609. DOI: 10.1134/S0040579525600676
29. Scheidegger A. E., *The Physics of Flow through Porous Media*, University of Toronto Press, 1974, 353 p.
30. Markov A. A., Filimonov I. A., Unsteady model of spiral combustion on a plane surface, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2021, vol. 22, issue 3 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/935/>, DOI: <http://doi.org/10.33257/PhChGD.22.3.935>
31. Markov A. A., Thermal dispersion in spiral combustion on a porous plane surface, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2025, vol. 26, issue 2 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2025-26-2/articles/1140>
32. Zeldovich Ya. B., Barenblatt G. I., Librovich V. B., Makhviladze G. M., *Mathematical theory of combustion and explosion*, M.: Nauka, 1980, 480 p. [in Russian].
33. Novikov S. S., Ryazantsev Yu. S., On the existence and uniqueness of the solution of the system of equations of the thermal theory of combustion, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1965, no. 4, pp. 86–88 [in Russian].

Статья поступила в редакцию 25 октября 2025 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ti	Титан
α_Ti	Альфа-Титан (фаза титана)
H_2	Водород
TiH_2	Гидрид титана
b_0, b_1	Константы зависимости тензоров дисперсии от локального числа Пекле (безразмерные)
$c_p, c_p = C_{p,air}$	Характерная теплоемкость газовой фазы при постоянном давлении ($J / kg / K$)
$\tilde{c}_s, \tilde{c}_{pg}, \tilde{c}_s = C_s / c_p$	Безразмерные теплоемкости твердой и газовой фазы
$\tilde{c}_{pg} = C_{pg} / c_p$	
Y_{S1}, Y_{S2}, Y_g	Массовые доли газовых компонент
$Y_{S2,e}, Y_{g,e}$	Равновесные величины компонент
D_0	$D_0 = 2 \times 10^{-5} (m^2 / s)$ характерная величина коэффициента диффузии
$\tilde{D}, \tilde{D} = D / D_0$	Безразмерный коэффициент диффузии
d_p	Диаметр частиц (m)
D_{Tg}	Дисперсионный тензор диффузии тепла ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
E	Энергия активации ($J \cdot mole^{-1}$)
I	Единичный тензор
$J_{iS}, i = 1, \dots, 5$	Массовые потоки Лотки $J_L (kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$
k	частотный фактор в формуле Аррениуса (s^{-1})
l_0	Характерный размер (m)
Ma	Число Маха (безразмерное)

M_0	Характерная молярная масса ($kg \cdot mole^{-1}$)
M_{1g}, M_{1s}, M_{2s}	Молярные массы газовых компонент ($kg \cdot mole^{-1}$)
p_0	Характерное давление $R\rho_0 T M_0^{-1}$ (Pa)
p_g	Давление газа (Pa)
Pe_1	Диффузионное число Пекле $Pe_1 = \frac{l_0^2}{t_0 D_0}$ (безразмерное)
Pe_{1t}, Pe_{2t}	Локальные числа Пекле для продольной и поперечной дисперсии тепла, (безразмерные) $Pe_{1t} = \frac{\chi u d_p}{2a_g}, Pe_{2t} = \frac{\chi v d_p}{2a_g}$
Pe_{Tg}, Pe_{Ts}	Тепловые числа Пекле для газовой и твердой фазы, (безразмерные)
Q	Тепловой эффект химической реакции (J / kg)
Q_r	Теплота химической реакции ($W \cdot m^{-2}$)
Re	Число Рейнольдса (безразмерное)
Re_{Solid}	число Рейнольдса твердой фазы (безразмерное)
Re_{loc}, Pe_{Tloc}	Локальные числа Рейнольдса и Пекле (безразмерные) $Re_{loc} = Re \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\rho}_g, Pe_{Tloc} = Pe_{Tg} \tilde{\mathbf{u}} \tilde{\rho}_g$
$S_V = -\frac{\chi}{k_f Re} \mathbf{u}$	Сопротивления газа в порах уравнении Навье – Стокса (Pa / m)
k_f	Коэффициент проницаемости m^2
$k_{f0} = 10^{-12}$	Характерная проницаемость m^2
t_0	Характерное время (s)
t	Время (s)
\tilde{t}	Безразмерное время $\tilde{t} = t/t_0$
V	Удельный объем (m^3)
$Y_{lg} = \frac{\rho_{lg}}{M_{lg}}$	Молярные плотности компонент газовой фазы ($mole / m^3$)
$Y_{g,tot} = \sum_{l=1}^3 Y_{lg}$	Суммарная плотность газа
$Y_{js} = \frac{\rho_{js}}{M_{js}}$	Молярные плотности компонент твердой фазы ($mole / m^3$)
$Y_{S,tot} = \sum_{j=1}^6 Y_{js}$	Суммарная молярная плотность твердой фазы
$Ze = \frac{1}{\beta} \cdot \left(\frac{Q}{Q+1} \right)$	Число Зельдовича

Греческие буквы

a_g	Коэффициент температуропроводности газа
$\rho_{1g} = \rho_{\text{H}_2}$	Массовая плотность компоненты водорода, газовой фазы
$\rho_{1S} = \rho_{\text{TiH}_2}, \rho_{2S} = \rho_{\text{Ti}}$,	Массовые плотности компонент твердой фазы
$\rho_S = \sum_j \rho_{jS}$	Суммарная плотность компонент твердой фазы
$\rho_{tot} = \rho_{1g} + \rho_S$	Суммарная массовая плотность
$\frac{\chi}{\xi \text{Re}} (\nabla \cdot \tau)$	Сопротивление в порах Бринкмана (Pa / m)
λ_0	Характерная величина коэффициента теплопроводности ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) $\lambda_0 = \lambda_{air} = 0.06$
$\tilde{\lambda}_g, \tilde{\lambda}_S$	Безразмерные коэффициенты теплопроводности газовой и твердой фаз $\tilde{\lambda}_g = \lambda_{air} / \lambda_0, \tilde{\lambda}_S = \lambda_S / \lambda_0$
μ	Коэффициент динамической вязкости газа ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\nu_{lg} = \frac{M_{lg}}{\rho_{lg}}$	Молярный объем компонента газовой фазы
$\nu_{jS} = \frac{M_{jS}}{\rho_{jS}}$	Молярный объем компонента твердой фазы
κ, α_{ex}	Коэффициент теплообмена ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\tilde{\kappa} = \kappa t_0 \text{A} / (c_p \rho_0 V)$	Безразмерный коэффициент межфазового теплообмена
κ_0	Размерный коэффициент в формуле Левека $\kappa = \kappa_0 (1 + \text{Re}_{loc}^{0.3} \text{Pe}_{Tloc}^{0.3})$
χ	Коэффициент пористости (безразмерный)
χ_0	Начальная пористость, $\chi_0 = V_{g,0} / V_0$