

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ И ГАЗОВЗВЕСЕЙ

М.И.Алымов,
Н.М.Рубцов,
Б.С.Сеплярский

300 лет
Российская Академия Наук

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской Академии Наук

Черноголовка, 2022 г.



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской Академии Наук

М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ И ГАЗОВЗВЕСЕЙ

Черноголовка
2022

УДК 544.452
ББК 24.543.12
А55

Рецензенты:
Кирилл Яковлевич Трошин
Доктор физико-математических наук,
ФИЦ химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН,
Москва, Россия.

Александр Петрович Калинин,
доктор физико-математических наук,
Институт Проблем Механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
Москва, Россия.

А55 Алымов, М. И.
Режимы горения газов и газовзвесей / М. И. Алымов, Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский ; Российская Академия наук Институт Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской Академии Наук. – Москва : РАН, 2022 – 424 с.

УДК 544.452
ББК 24.543.12

ISBN 978-5-907366-69-5

© М.И. Алымов, Н.М. Рубцов,
Б.С. Сеплярский, 2022

Оглавление

Аннотация..... 6
Введение..... 10
Раздел I . Горение газов. Ламинарные пламёна..... 18
Глава 1. Распространение пламени. Теоретические аспекты..... 19
§1. Влияние активных химических добавок на скорость распространения пламени в богатых водородо-воздушных смесях.... 19
§ 2. Основные факторы, определяющие концентрационные пределы горения водородо-воздушных смесей в присутствии химически активных добавок (ингибиторов)..... 32
§ 3. О природе верхнего концентрационного предела распространения пламени в водородо-воздушной смеси..... 37
Глава 2. Распространение пламени при инициировании искровым разрядом..... 43
§ 4. Влияние инертных и активных добавок на закономерности инициирования и распространения ламинарных сферических пламен в стехиометрических смесях метана, пентана и водорода с воздухом при атмосферном давлении..... 43
§ 5. Численное исследование влияния гетерогенной рекомбинации и гетерогенного инициирования на распространение пламени в водородо-воздушных смесях при атмосферном давлении 58
§ 6. Исследование особенностей инициированного горения бедных водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении методом скоростной киносъемки..... 67
Глава 3. Воспламенение и распространение пламени в нагретых сосудах..... 79
§ 7. Изучение цепного самовоспламенения в реакциях окисления водорода, метана и изобутена методом скоростной цветной киносъемки 79
§ 8. Изучение цепного воспламенения смесей пропана и пентана с воздухом в нагретом сосуде методом скоростной цветной киносъемки при атмосферном давлении..... 87
§ 9. Изучение воспламенения смесей водорода с воздухом методом скоростной цветной киносъемки в нагретом сосуде при атмосферном давлении..... 96
§ 10. Инициирование водородного пламени локальным источником..... 104
§ 11. Механизм ингибирующего действия добавок CF_2Cl_2 на горение водорода и метана в кислороде и воздухе 116
Заключение 126
Литература 129

Раздел II. Нестационарное горение газов 137
§ 1. Режимы распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования при атмосферном давлении 139

§2. Изучение инициированного искрой воспламенения смесей метана и пентана с воздухом методом скоростной киносъёмки 155
§3. Возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом 169
§ 4. Взаимодействие сферических пламён водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом 177
§5. Взаимодействие ламинарных пламён метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми плоскими и сферическими препятствиями в замкнутом цилиндрическом реакторе при инициировании искровым разрядом с торцов 186
§ 6. Распространение неустойчивых пламён смесей водорода и природного газа с кислородом, инициированных искровым разрядом, в цилиндрических сосудах при инициировании искровым разрядом 197
§7. Газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкоячеистые препятствия 205
§ 8. Особенности проникновения пламён разбавленных смесей метана с кислородом через одиночное отверстие в плоском препятствии, конфузоре и диффузоре 213
Выводы 220
Литература 222

Раздел III. Пределы детонации газовых систем. 228
§ 1. Современные подходы при описании процессов сверхзвукового горения 230
§2. Влияние физических факторов (акустического резонатора) на ускорение пламени в бедной (15%) смеси водорода с кислородом ... 243
§3. Влияние химически активных добавок на скорость стационарной детонационной волны и предел детонации в богатых смесях на примере реакции окисления водорода 249
§4. Влияние химически активных добавок на скорость стационарной детонационной волны и пределы детонации в бедных горючим смесях на примере реакции окисления водорода .. 259
Выводы 273
Литература 275

Раздел IV. Роль дисперсной фазы в процессах горения 279
Глава 1. Реакции горения, сопровождающиеся фазообразованием 281
§1. Факторы, определяющие режимы фазообразования в цепной реакции окисления дихлорсилана при низких давлениях 281
§ 2. Образование пылевых плазменных структур типа “жидкий кристалл” (liquid Coulomb crystal) и ”твердый кристалл” (solid Coulomb crystal) в газофазных реакциях горения в условиях высокочастотного разряда 302

§ 3. Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода, пропена и природного газа 312
Глава 2. Закономерности воспламенения и горения угольных газовзвесей 324
§ 4. Воспламенение газовзвесей, содержащих природный газ и кислород 325
§ 5. Воспламенение угольных порошков в присутствии природного газа, кислорода и химически активных добавок 329
§6. Исследование воспламенения угольных порошков в присутствии кислорода и природного газа методом скоростной киносъемки 336
§7. Подавление воспламенения угольных порошков в присутствии кислорода и природного газа малыми добавками паров октадекафтордекагидронафталина $C_{10}F_{18}$ 343
Выводы 349
Литература 351

Раздел V. Воспламенение и горение водорода и его смесей с углеводородами в присутствии благородных металлов платины и палладия 358
Глава 1. Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H_2 – воздух в присутствии металлической платины 359
Выводы к Главе 1 380
Литература 381
Глава 2. Изучение горения смесей водород-воздух и водород-углеводород (C_1 – C_6) -воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки 383
§1. Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки 384
§2. Воспламенение смесей водород - углеводород (C_1-C_6) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм 392
§3. Воспламенение смесей водород-кислород и водород-метан-кислород нагретыми проволочками при низком давлении 402
Выводы к Главе 2 410
Заключение 411

Аннотация

В книге рассмотрены некоторые современные проблемы в области газового горения, а также методы, позволяющие вычислять и оценивать критические (предельные) условия зажигания, воспламенения и распространения пламени на основании результатов экспериментальных исследований, бóльшая часть которых проведена авторами этой книги.

Предложен приближенно-аналитический метод для расчета скоростей и пределов распространения пламени в присутствии малых добавок углеводорода на примере горения богатых смесей водород-воздух. Метод основан на модели узкой реакционной зоны и учитывает особенности разветвленно-цепного механизма окисления водорода. Показано, что предложенный метод позволяет описать экспериментальные данные, известные из литературы. Методом цветной скоростной киносъемки исследовано влияние добавок CO_2, Ar, пропена и CCl_4 на динамику формирования фронта пламени, а также структуру ламинарных сферических пламен смесей водород-воздух, метан-воздух и н-пентан-воздух при атмосферном давлении. Методом перепуска с использованием скоростной киносъемки изучено пространственное развитие цепного воспламенения смесей н-пентан-воздух и смесей водород-воздух вблизи третьего предела воспламенения. Установлено, что пространственное развитие воспламенения определяется материалом и состоянием поверхности реактора; первичный очаг воспламенения всегда возникает на поверхности реактора. Показано, что термин “самовоспламенение” как одновременное воспламенение по всему объёму может быть использован только для описания процесса горения при давлениях, значительно меньших атмосферного.

Проведено численно – аналитическое рассмотрение задачи об очаговом цепно-тепловом взрыве в модельной реакции окисления водорода в присутствии химически активных добавок (ингибиторов). Показано, что одними из основных параметров, определяющих критические размеры локального источника зажигания, являются температура в зоне очага, количество активных центров горения, создаваемых локальным источником и наличие активных химических добавок в горючей газовой смеси. Сопоставление с экспериментальными данными показало применимость развиваемого подхода для анализа критических условий очагового воспламенения в горючих газовых смесях.

Установлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования процессов окисления водорода и метана в воздушной и кислородной среде добавками дифтордихлорметана CF_2Cl_2, а именно показано, что измеренные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных горючих смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется порядком смешения реагентов и геометрией установки.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано- воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2. Это означает, что активные цен-

тры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. В продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии CF_2Cl_2 впервые обнаружены колебательно-возбуждённые молекулы HF (v=3) и HF (v=2). Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос HF (v=3) и HF (v=2) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2, приводящая к образованию HF (v=2,3) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

Рассмотрена роль термодиффузионных, гидродинамических и акустических неустойчивостей при распространении пламен (в том числе встречных пламен) в замкнутых сосудах. Установлено, что особенности распространения пламени при одновременном инициировании от обоих торцов реактора заметно отличаются от особенностей распространения пламени при инициировании одним источником. Исследовано прохождение пламен через препятствия различной геометрии, в том числе сеточные препятствия. Показано, что качественное моделирование полученных результатов требует рассмотрения уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха.

Экспериментально показано, что наличие в цилиндрическом реакторе акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца может обеспечить возникновение детонационно-подобного режима в бедной (15%) смеси водорода с кислородом, состав которой близок к нижнему пределу детонации водорода в кислороде при пониженном давлении (300 Торр). Этот результат важен при решении вопросов взрывобезопасности в водородной энергетике и для объемов сложной геометрии. На основе теории детонации Зельдовича – Неймана – Деринга с тепловыми потерями и теории цепных процессов на примере реакции окисления смесей, богатых водородом, в присутствии ингибитора установлено, что учет реакций ингибирования, а также тримолекулярного обрыва цепей обуславливает возникновение химических потерь в дополнение к тепловым потерям. Показано, что процесс гибели активного центра (атома H) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и тепловые потери. Показано, что наличие только химических потерь может обеспечить существование концентрационного предела детонации, при этом скорость волны горения вблизи предела является сверхзвуковой. На основе формализма одномерной теории детонации с тепловыми потерями и теории разветвленно-цепных процессов на примере реакции окисления смесей водорода и воздуха в присутствии углеводородной добавки показано, что учет реакций обрыва активных центров горения на молекулах присадки, тримолекулярного обрыва, а также цепного окисления углеводородной присадки позволяет качественно описать основные закономерности процесса. К ним относятся прохождение скорости детонации через максимум при увеличении содержания присадки в бедной горючим смеси и существование двух концентрационных пределов детонации.

На основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей качественно описаны следующие экспериментальные закономерности фазообразования на примере гетерофазного цепного процесса окисления дихлорсилана: переход между режимами гомогенного и гетерогенного фазообразования; зависимость количества аэрозоля от начальной температуры, давления и содержания добавки; кинетика фазообразования и расходования исходного вещества. Показано, что в присутствии ингибирующей добавки средний размер частиц аэрозоля уменьшается в качественном согласии с опытными данными. Установлено, что причиной уменьшения количества образовавшегося аэрозоля с повышением начальной температуры, в том числе в присутствии активной добавки, является возрастание равновесного давления паров образующейся новой фазы. Обнаружено обратимое изменение реакционной способности аэрозоля диоксида кремния, полученного в присутствии добавок CF_2Cl_2. Рассмотрена роль поверхностной диффузии и двумерного механизма зародышеобразования при осаждении тонких пленок в цепном гетерофазном процессе.

При исследовании фазообразования при горении на примере окисления дихлорсилана обнаружены пылевые структуры типа “жидкий кристалл” liquid Coulomb crystal и ”твердый кристалл” solid Coulomb crystal в газофазной реакции горения дихлорсилана, стимулированной ВЧ-разрядом. Установлено, что добавки карбонилов хрома и молибдена промотируют горение стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, и, вместе с тем, ингибируют окисление пропена, т.е. роль атомов водорода при инициированном окислении углеводородов не является определяющей, и известный в литературе механизм ингибирования горения углеводородов карбонилами, основанный на учете реакций атомов водорода, требует корректировки. Показано, что при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана. Обнаружено ингибирование воспламенения газовзвесей угольных порошков добавкой паров $C_{10}F_{18}$. Проанализированы возможные сценарии возникновения возгораний в шахтах.

Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водород - воздух в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270-350 °C при атмосферном давлении. С помощью метода 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью. Полученные результаты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

Экспериментально установлено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при P=1.75 атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух (θ=0.9, T=317 ^{0}C) и 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1, T=106 ^{0}C) заметно понижается после последующих воспламенений до T=270°C для H_2 – CH_4 -

воздух и до T = 32 ^{0}C для смеси $H_2 – C_3H_8$ - воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C_2, C_4, C_5, C_6) + 70%H_2 + воздух (θ=0.6, 1.1, 1.2, 1.2, соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет 25÷35 ^{0}C при P=1.75; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух (θ=0.6) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 ^{0}C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет ~ 2.4 ± 1 ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие 30% углеводород + 70% H_2 при 1÷2 атм при начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород - метан - кислород давлении нагретыми проволоками палладия, платины, нихрома и кантала (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Книга полезна для студентов высших курсов и специалистов, занимающихся горением, катализом и смежными проблемами.

Введение

Пламя не возникает спонтанно. Мы или пользуемся зажигалкой, чтобы включить газовую плиту, или спичкой, чтобы разжечь костёр. В древние времена наши предки использовали кремень, или молния независимо от человека зажигала горючие предметы. Так или иначе, без источника зажигания процесс горения не осуществится. Это касается и двигателя внутреннего сгорания и боевого снаряда, и любых устройств, использующих горение. Это шахты для добычи угля и иных ископаемых, это трубопроводы и газовые магистрали, это жилые помещения. Столь широкое применение и значение горения в нашей жизни требует знания закономерностей этого явления, прежде всего зажигания, от которого в первую очередь зависит, осуществится горение или нет. Если зажигание произошло, осуществляется распространение пламени по горючей смеси. В определённых условиях пламя может ускориться и возникнет детонация – комплекс, состоящий из зоны горения и ударной волны, подпитываемой энергией, выделяющейся при горении, который распространяется со сверхзвуковой скоростью. Очевидно, что подобные процессы, приводящие к разрушению промышленных и жилых помещений и гибели людей, должны быть исключены. Возникновение горения должно строго контролироваться; должны иметься надёжные методы предотвращения горения.

Методы подавления горения можно разделить на химические (с использованием активных добавок, обрывающих реакционные цепи), так и физические (огнепреградители). Способы тушения с помощью пенных и аэрозольных составов являются промежуточными, поскольку вещества, вводимые в зону пламени, обычно являются химически активными. Активные добавки, подавляющие горение (ингибиторы), несмотря на кажущуюся простоту использования, например, смешение с горючим газом заранее, обладают многими недостатками. Ингибиторы горения водорода, такие как непредельные углеводороды, огнеопасны сами по себе и эффективны только в стехиометрических и богатых смесях, а, как будет показано ниже, в бедных смесях эти ингибиторы, наоборот, ускоряют горение. Карбонилы металлов ядовиты и не могут использоваться в присутствии человеческого персонала. Безопасные (имеющие высокие ПДК) фреоны при нештатном возгорании приводят к образованию очень токсичного фторфосгена. Физические методы, например, преграды и сетки могут наряду с подавляющим действием также служить турбулизаторами горения и в определённых условиях приводить к ускорению фронта горения с нежелательными последствиями.

С другой стороны, во многих устройствах сжигания требуется обеспечение полноты сгорания (дизельные двигатели) или ускорение горения (детонационный двигатель). Это обеспечивается использованием форсунок, турбулизаторов и иных препятствий, обеспечивающих ускорение пламени.

Как известно, большинство реакций горения газов сопровождается образованием твердой фазы. При этом твердая фаза может возникать как непосредственно в процессе горения, так и при окислении активной добавки в процессе горения, а также присутствовать заранее в горючей газовой смеси в виде дисперсной фазы (например, аэрозольные огнетушители). К процессам горе-

ния, сопровождающимся образованием новой фазы, относятся промышленно важные процессы окисления углеводородов (синтез нанотрубок) и силанов. Окисление силанов сопровождается образованием диоксида кремния, находящего применение в микроэлектронике в качестве изолирующих покрытий и в качестве активных элементов в полевых транзисторах. Это указывает на важность исследования горения гетерофазных систем газ – твёрдое тело.

Перечисленные выше проблемы, которые сводятся к обеспечению полного контроля процесса горения заданных горючих веществ в заданных условиях, и являются теми актуальными задачами, которые по сей день решаются в науке о горении.

Невозможно переоценить огромный вклад советской школы горения в рассматриваемые в данной книге проблемы. Мы стоим на плечах гигантов, таких, как академики Я.Б. Зельдович, Н.Н. Семёнов, А.Г. Мержанов, профессора Д.А. Франк-Каменецкий, О.М. Тодес, А.С. Соколик и др. В их трудах разработаны теория теплового взрыва, локального зажигания, очагового воспламенения, распространения пламени. Эти теории написаны "широкими мазками" и оставляют до сих пор значительный простор для детализации физического описания многих явлений, имеющих место при горении газовых и твёрдых систем.

Отметим, что при изложении теории мы старались основное внимание уделять не численным расчётам, а по возможности аналитическому рассмотрению. Это связано с тем, что развитие аналитического подхода всегда сопровождается созданием некоторой идеологии понимания сущности процесса, на основании чего делаются определённые обоснованные предположения, позволяющие решение сложной задачи привести к сравнительно простому и понятному аналитическому виду. При этом читатель получает возможность понять природу явления путём наглядного получения и исследования аналитических решений, не вникая в особенности архитектуры алгоритма расчетного метода.

В Разделе I описан приближенный аналитический метод оценки эффективности воздействия ингибитора на скорость и пределы распространения пламени на примере богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых добавок. Метод основан на модели узкой реакционной зоны и учитывает особенности разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода. Этим методом показано, что возникновение пределов распространения пламени при увеличении содержания активной добавки связано с наличием положительной обратной связи между скоростью фронта и количеством активных центров горения, гибнущих в реакции с ингибитором. Полученное аналитическое выражение использовано для обработки экспериментальных данных по пределам горения водородо-воздушных смесей в присутствии добавок. Изучены закономерности распространения ламинарного сферического пламени в стехиометрических смесях водорода, метана и н-пентана с воздухом в присутствии добавок при атмосферном давлении в бомбе постоянного объема. Осуществлено двумерное численное моделирование влияния гетерогенной рекомбинации и гетерогенного инициирования на особенности распространения пламени в водородо-воздушных смесях при различных граничных условиях и отношениях горючее-окислитель при

атмосферном давлении. Установлено, что пламена бедных (6-10%H_2) водородо-воздушных смесей на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Показано, что погрешности экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дают возможности верификации результатов численного счета и выбора достоверной кинетической и газодинамической модели. Установлены закономерности пространственного развития цепного самовоспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутена с кислородом. Выявлено, что особенности пространственного развития цепного процесса определяются состоянием поверхности реактора и временем прогрева горючей смеси. Осуществлено численное моделирование полученных результатов. Установлено, что процесс воспламенения водорода и исследованных углеводородов при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение полусферического фронта пламени, т.е. включает в себя стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Такой процесс соответствует зажиганию химически активной нагретой поверхностью. Проведено численно – аналитическое рассмотрение задачи об очаговом цепно-тепловом взрыве в модельной реакции окисления водорода в присутствии химически активных добавок (ингибиторов). Сопоставление с экспериментальными данными показало применимость развиваемого подхода для анализа критических условий очагового воспламенения в горючих газовых смесях.

Установлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования процессов окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах добавками дифтордихлорметана CF_2Cl_2, а именно показано, что измеренные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных горючих смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется порядком смешения реагентов и геометрией установки.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано- воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2. Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. В продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии CF_2Cl_2 впервые обнаружены колебательно-возбуждённые молекулы HF (ν=3) и HF (ν=2). Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос HF (ν=3) и HF (ν=2) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2, приводящая к образованию HF (ν=2,3) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

В Разделе II показано, что для получения в расчете ячеек бедного водородного пламени при H_2 <10% с учетом силы тяжести применимо приближение Буссинеска. Привлечение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в трёхмерной модели дает возможность описания сферически-симметричного режима распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации. Экспериментально показано, что добавки изобутена изо-C_4H_8 в количествах ниже нижнего концентрационного предела (до 1.5%) приводят к увеличению скорости распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях.

Установлено, что при торможении фронта пламени вблизи торцевой стенки реактора гладкий фронт пламени приобретает ячеистую структуру. Показано, что моделирование полученных результатов требует рассмотрения уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха. Установлено, что скорости распространения пламени в стехиометрической водородо-воздушной смеси при центральном инициировании искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора, но зависят от формы внутренней поверхности реактора.

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода в воздухе проходят через сеточные сферы из алюминия с размером ячеек 0.04-0.1 мм^2, при этом пламя смеси 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15% H_2 в реакторе возникают акустические колебания газа. Установлено, что пламя смеси 8% природного газа с воздухом проходит через сеточные сферы, однако после препятствия скорость пламени остается прежней, при этом акустические колебания не наблюдаются. Показано, что пламёна, инициированные искровым разрядом в мелкоячеистых алюминиевых сферических препятствиях, не проникают через них но всегда проникают через плоские препятствия с тем же размером ячеек. Двойное одновременное инициирование (в сетчатой сфере, и вне её) приводит к распространению вторичного фронта пламени, распространяющегося по всему реакционному объему, что позволяет визуализировать двухстадийную природу кинетического механизма сгорания метана. Первая стадия соответствует распространению "холодного" голубого фронта неполного химического превращения; вторая стадия связана с быстрым химическим превращением продуктов неполного окисления. Установлено, что особенности распространения пламени при одновременном инициировании от обоих торцов реактора заметно отличаются от особенностей распространения пламени при инициировании одним источником. Установлено, что фронт пламени после одиночного препятствия не возникает в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения может наблюдаться сравнительно далеко от поверхности препятствия. Показано, что использование сеточной сферы как препятствия приводит к увеличению длины "скачка" пламени за препятствием по сравнению с круглым отверстием. Показано, что два или больше препятствий как сферической, так и плоской формы в условиях работы заметно подавляют распространение пламени. Экспериментально показано, что ниже предела проникновения пламени разбавленной смеси метана с кислородом через плоское препят-

ствие с одним отверстием, для препятствия в виде воронки пламя не проникает со стороны раструба воронки (конфузор), но проникает со стороны носика воронки (диффузор). Численное моделирование на основе уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха с представлением химического процесса как одной реакцией, так и простейшим цепным механизмом позволило качественно описать экспериментальные закономерности.

В Разделе III проиллюстрировано, что одномерная теория детонации Зельдовича – Неймана – Дёринга даёт удовлетворительное приближение для описания стационарной детонационной волны (ДВ), несмотря на большое количество допущений, сделанных при выводе уравнений теории. Кроме того, согласно современным литературным данным по численному моделированию, пренебрежение поперечной структурой волны в одномерной модели не сказывается на величине давления на фронте ДВ по сравнению с многомерными моделями. Это означает, что одномерная теория детонации остается достаточно эффективным инструментом для анализа. Кроме того, вывод о возможности пренебрежения поперечной структурой волны может служить аргументом для использования одномерной модели при анализе критических явлений (пределов детонации). Экспериментально показано, что наличие в цилиндрическом реакторе акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца может обеспечить возникновение детонационно-подобного режима в бедной (15%) смеси водорода с кислородом, состав которой близок к нижнему пределу детонации водорода в кислороде при пониженном давлении (300 Торр). Этот результат важен при решении вопросов взрывобезопасности в водородной энергетике и для объемов сложной геометрии. На основе теории детонации Зельдовича – Неймана – Деринга с тепловыми потерями и теории цепных процессов на примере реакции окисления смесей, богатых водородом, в присутствии ингибитора установлено, что учет реакций ингибирования, а также тримолекулярного обрыва цепей обуславливает возникновение химических потерь в дополнение к тепловым потерям. Показано, что процесс гибели активного центра (атома H) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и тепловые потери. Показано, что наличие только химических потерь может обеспечить существование концентрационного предела детонации, при этом скорость волны горения вблизи предела является сверхзвуковой. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными, а также с результатами численного моделирования. На основе формализма одномерной теории детонации с тепловыми потерями и теории разветвленно-цепных процессов на примере реакции окисления смесей водорода и воздуха в присутствии углеводородной добавки показано, что учет реакций обрыва активных центров горения на молекулах присадки, тримолекулярного обрыва, а также цепного окисления углеводородной присадки позволяет качественно описать основные закономерности процесса. К ним относятся прохождение скорости детонации через максимум при увеличении содержания присадки в бедной горючим смеси и существование двух концентрационных пределов детонации.

В Разделе IV качественно описаны следующие экспериментальные закономерности фазообразования на основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей на примере гетерофазного цепного процесса окисления дихлорсилана: переход между режимами гомогенного и гетерогенного фазообразования; зависимость количества аэрозоля от начальной температуры, давления и содержания добавки; кинетика фазообразования и расходования исходного вещества. Показано, что в присутствии ингибирующей добавки средний размер частиц аэрозоля уменьшается в качественном согласии с опытными данными. Обнаружено обратимое изменение реакционной способности аэрозоля диоксида кремния, полученного в присутствии добавок CF_2Cl_2.

Экспериментально обнаружены стабильные пылевые структуры типа “жидкий кристалл” liquid Coulomb crystal и ”твердый кристалл” solid Coulomb crystal непосредственно в газофазной реакции горения дихлорсилана, стимулированной ВЧ-разрядом при низких давлениях, сопровождающейся образованием твердой фазы диоксида кремния. Показано, что добавки гексакарбонилов хрома и молибдена в горючую смесь повышают стабильность пылевых структур и обеспечивают практически монодисперсное распределение твердых частиц по размерам.

Установлено, что малые добавки ($\sim 10^{-1}$ %) гексакарбонилов хрома и молибдена промотируют горение стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, и, вместе с тем, ингибируют окисление пропена. Это означает, что роль атомов водорода в развитии цепей при инициированном окислении углеводородов при комнатной температуре не является определяющей. Поэтому известный в литературе кинетический механизм ингибирования горения углеводородов карбонилами, основанный на учете реакций обрыва атомов водорода, требует корректировки.

Показано, что при повышенных температурах (650 – 750^0 C) покрытие поверхности реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной газовзвеси, т.к. при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана, вероятно, полициклический ароматический углеводород. Установлено, что гибридные угольные газовзвеси, состоящие из угольного порошка и стехиометрической смеси природного газа и кислорода не воспламеняются в реакторе, стенки которого покрыты угольной пылью. Установлено, что в данных условиях воспламенение гибридной угольной газовзвеси можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана). Проведено исследование воспламеняемости угольных порошков из различных марок углей с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и начальных температурах (650 – 750^0 C). Показано, что воспламенение отдельных частиц угольного порошка, происходит сразу после напуска кислорода и не сопровождается горением газовой смеси. Затем после периода индукции воспламеняются летучие соединения, содержащиеся в угольном порошке, при этом горение охватывает весь объем реактора. Это горение тем интенсивнее, чем больше содержание летучих в угольном порошке. Проанализированы возможные сценарии возникновения возгораний в шахте.

Обнаружено ингибирование воспламенения в кислороде газовзвесей угольных порошков с различным содержанием летучих соединений малой добавкой паров октадекафтордекагидронафталина $C_{10}F_{18}$. Действие добавок паров $C_{10}F_{18}$ на воспламенение газовзвесей угольных порошков обусловлено ингибированием горения летучих соединений, содержащихся в угольном порошке, парами $C_{10}F_{18}$. Установлено, что воспламенение гибридной газовзвеси, состоящей из порошка сажи, не содержащего летучих компонентов, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода при давлениях ниже атмосферного, подавляется 6% добавкой паров $C_{10}F_{18,}$ хотя в отсутствие добавки порошок сажи промотирует воспламенение этой газовой смеси.

В Разделе V, посвящённом катализу горения газов благородными металлами, обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водород - воздух в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270-350 °C при атмосферном давлении. С помощью метода 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью. Полученные результаты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

Экспериментально установлено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при P=1.75 атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух (θ=0.9, T=317 ^{0}C) и 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1, T=106 ^{0}C) заметно понижается после последующих воспламенений до T=270°C для H_2 – CH_4 - воздух и до T = 32 ^{0}C для смеси H_2 – C_3H_8 - воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C_2, C_4, C_5, C_6) + 70%H_2 + воздух (θ=0.6, 1.1, 1.2, 1.2, соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет 25÷35 ^{0}C при P=1.75; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух (θ=0.6) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 ^{0}C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет ~ 2.4 ± 1 ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие 30% углеводород + 70% H_2 при 1÷2 атм при начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород – метан – кислород давлении нагретыми проволоками

палладия, платины, нихрома и кантала (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Книга основана на результатах исследований, большинство из которых выполнено авторами с 2010 по 2021 годы.

Раздел I
Горение газов. Ламинарные пламёна

Развитие водородной энергетики, использование альтернативных и комбинированных топлив, повышение эффективности тепловых устройств на основе горения углеводородов, в том числе горения метана, а также разработка и модернизация экологичных взрывобезопасных способов хранения и транспортировки инновационных горючих требует решения ряда вопросов теории горения, распространения пламени и детонации. Одной из таких проблем является разработка теоретических основ тормозящего действия малых химически активных добавок на горение [1] и детонацию [2] горючих с целью установления возможности практического использования этого явления. Другой проблемой является установление пространственных особенностей процессов самовоспламенения и распространения пламени при атмосферном давлении, также важное для решения проблем взрывобезопасности.

В настоящем разделе рассмотрено применение метода цветной скоростной киносъемки к изучению процессов горения газов. Обсуждены теоретические основы действия малых химически активных добавок на распространение пламени водорода и углеводородов и детонацию водорода в воздухе при атмосферном давлении и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Приведены новые экспериментальные и расчетные результаты по исследованию закономерностей самовоспламенения водорода и углеводородов.

Глава 1.
Распространение пламени. Теоретические аспекты.

§1. Влияние активных химических добавок на скорость распространения пламени в богатых водородо-воздушных смесях.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Cp	теплоемкость при постоянном давлении, кал/г К);
D	коэффициент диффузии, см^2/с;
E	энергия активации реакции линейного разветвления, кал/моль;
H(x)	концентрация атомов водорода, см$^{-3}$;
Hm	максимальное значение maximum value of H(x), см$^{-3}$;
I(x)	концентрация молекул добавки, см$^{-3}$;
ki	константа скорости, см^3/(молек.с) для бимолекулярной реакции или см^6/(молек^2.с) для тримолекулярной реакции;
k_2^0	предэкспоненциальный множитель реакции линейного разветвления, см^3/(молек.с);
M	общее давление;
N	число Авогадро моль $^{-1}$;
$O_2(x)$	концентрация молекул кислорода, см$^{-3}$;
P	давление, Торр;
$P(t)$	текущее давление газовой смеси, Торр;
Q	тепловой эффект, ккал/моль;
R	универсальная газовая постоянная, кал/(моль К);
r_0	радиус реактора, см;
$r(t)$	радиус сферы, наполненной продуктами горения, см;
s_1, $_2$	корни характеристического уравнения;
T	температура, К;
T_1	температура в зоне реакции, К;
t	время, s;
v	нормальная скорость пламени;
x	координата, см;
γ	показатель адиабаты;
$\delta(x)$	дельта функция Дирака;
δ_a, δ_b	коэффициенты потерь тепла из зоны прогрева и зоны продуктов горения, К$^{-1}$;
λ	коэффициент теплопроводности, кал/(см.с.К);
ρ	плотность, г/см^3;
χ	коэффициент температуропроводности, см^2/с.

ИНДЕКСЫ

b	максимальный;
f	значение в присутствии добавки;
i	номер элементарной реакции;
0	начальный.

Использование водорода вместо углеводородных топлив в качестве горючего в двигателях и силовых установках позволяет уменьшить загрязнение окружающей среды. Однако широкое применение водородного топлива ограничено высокой взрывоопасностью его смесей с воздухом. Одним из перспективных способов обеспечения безопасных условий производства, хранения и транспортировки водорода является использование малых количеств химически активных добавок (ингибиторов) [1, 2]. В связи с этим весьма актуальным становится вопрос выявления основных параметров, ответственных за критические условия воспламенения и распространения водородного пламени в присутствии этих добавок.

Казалось бы, многие расчеты скорости распространения пламени с учетом механизма из сотен стадий, в том числе в присутствии химических добавок, демонстрируют превосходное согласие с экспериментальными данными. Однако указанное согласие с экспериментальными данными, например, в [3,4], получается даже при использовании противоречащего опыту механизма действия добавок. В работах [3,4] воздействие добавок металлоорганических соединений на горение метана связывают с гибелью атомов водорода на молекулах добавки. Однако, в [5] показано, что эти добавки промотируют горение водорода, процесса, в котором роль атомов H наиболее существенна, т.е. предложенная в [3,4] модель ингибирования не соответствует действительности. Это означает, что к результатам численных расчетов закономерностей распространения пламени следует относиться с осторожностью. Кроме того, расчет не дает информацию о физическом смысле и единственности решения. Запись сотен элементарных реакций вовсе не обеспечивает достоверность результатов расчета, поскольку данные о подавляющем большинстве констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны (обычно величина погрешности экспериментального определения констант скоростей составляет от 50% до двух порядков [6]), чтобы на основании расчетов с такими погрешностями делать достоверные выводы. С другой стороны, остается нерешенным вопрос о полноте используемого кинетического механизма, т.е. не упущена ли какая-либо важная реакция, влияющая на параметры воспламенения и горения. Таким образом, весьма актуальным остается вопрос о том, можно ли достигнуть качественного понимания особенностей горения и выявить основные управляющие параметры, влияющие на скорость и пределы распространения пламени, не используя численные расчеты, включающие сотни элементарных стадий. Основой для такого анализа могут являться подходы, разработанные в тепловой теории распространения пламени. Математический аппарат аналитической теории распространения теплового пламени хорошо разработан [7-10]. В [10] приведены методические основы анализа явления распространения пламени для разветвленно-цепного механизма превращения с использованием этого математического аппарата.

Рассмотрение процесса распространения пламени при горении можно, очевидно, провести в том случае, если известны основные элементарные стадии механизма разветвленно-цепного процесса (РЦП), как это имеет место для модельной реакции окисления водорода [11]. Отметим, что в механизме окисления водорода реакция нелинейного разветвления цепей, кото-

рая может обеспечить нетепловое распространение пламени, отсутствует [11]. Поэтому фактором обратной связи, обеспечивающим стационарное распространение зоны химической реакции, является саморазогрев, что указывает на применимость математического аппарата тепловой теории распространения пламени [10].

В настоящем разделе установлена природа концентрационного предела распространения пламени на примере богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых добавок изобутена (изо-C_4H_8) и пропена (C_3H_6). Приведены данные по измерению скоростей и пределов распространения пламени в указанных смесях.

Эксперименты проводили на статической вакуумной установке, описанной в [12]. Реакционный сосуд представлял собой цилиндр из нержавеющей стали длиной 16 см и диаметром 10 см, снабженный съемными крышками, оптическими окнами из оргстекла и пьезоэлектрическим датчиком давления. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания. Горение инициировали искрой с энергиями 0.45 и 0, 91 Дж. В опытах использовались смеси 40%H_2 + воздух + (0-1.6%) изо-C_4H_8 или (0-2.3%) C_3H_6. Перед каждым опытом реактор откачивали до давления 4.10^{-3} Торр. Давление добавки измеряли вакуумметрами ВДГ-1, а остаточное давление - ВИТ-2 соответственно. Газы H_2, изо-C_4H_8 имели квалификацию «хч». Сначала в откачанный реактор напускали нужное количество добавки, потом водород и затем воздух до атмосферного давления. Одновременно с подачей электрического импульса на электроды с устройства искрового зажигания подавали прямоугольный импульс на вход синхронизации электронно-лучевого запоминающего осциллографа С9-8, что обеспечивало начало регистрации процесса горения. На измерительный вход осциллографа подавали сигнал от датчика давления.

Известно [7], что по начальным участкам кривых роста давления можно рассчитать зависимость радиуса сферы r(t), наполненной продуктами сгорания, от времени:

$$\frac{r(t)}{ro} = \left(1 - \frac{(Pb - P(t))\left(\frac{P(t)}{Po}\right)^{\frac{1}{\gamma}}}{Pb - Po} \right)^{\frac{1}{3}}$$

где r_0 – радиус реактора, P_b –максимальное давление, P_0 –начальное давление, P(t) – текущее давление газовой смеси, γ - показатель адиабаты (γ =1.4 [13]). Из зависимости r(t) от времени определяется нормальная скорость пламени v = dr(t)/dt. Отметим, что полученные нами данные по росту давления при инициированном воспламенении смесей 40%H_2 + воздух + (0-2%) C_3H_6 находятся в количественном согласии с результатами измерений, приведенными в [14]. По величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси, можно рассчитать также адиабатическую температуру горения T_b ($(P_b-P_0)/P_b=(T_b-T_0)/T_b$). При 1.6% изо-$C_4H_8$, что соответ-

ствует отношению концентрации добавки к содержанию кислорода в смеси, равному 12.4%, пламя не распространялось. Т.е. нормальная скорость при 1.5% ингибитора для изо-C_4H_8 является предельной. Критическая добавка пропилена, при которой пламя еще распространяется, составляет 2%, что соответствует отношению концентрации добавки к содержанию кислорода в смеси 16%, как это видно из Рис.1.1 а,б.

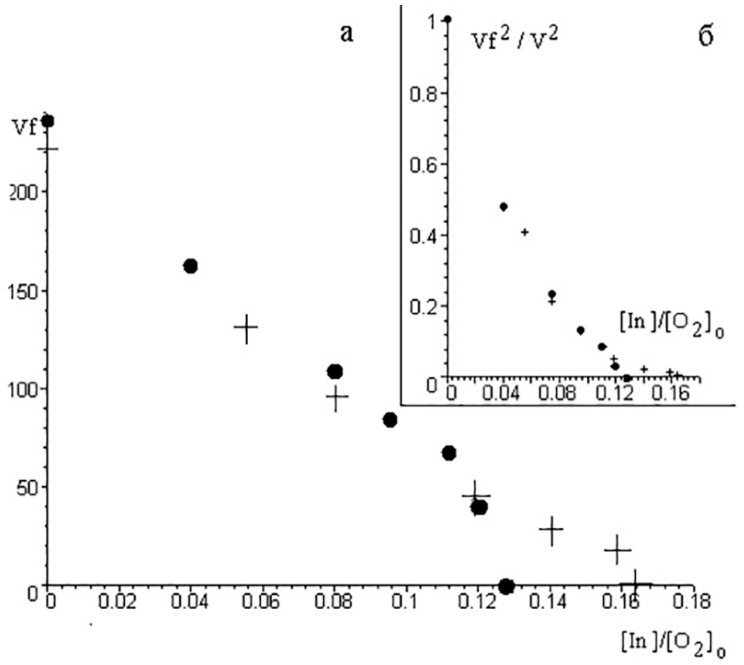


Рис.1.1. Рассчитанные из начальных участков экспериментальных кривых роста давления нормальные скорости пламени водорода в воздухе в зависимости от концентрации ингибитора в координатах v_f - $[In]/[O_2]_o$ (а) и v_f^2/v^2 – $[In]/[O_2]_o$ (б). $[O_2]_o$ – начальная концентрация кислорода. v – нормальная скорость пламени в отсутствие ингибитора, v_f – скорость пламени в присутствии добавки, P_o = 1 атм, T_o = 298K. Кружки – добавка изо-C_4H_8, крестики - добавка C_3H_6.

Из данных Рис.1.1 видно, что нормальная скорость на пределе распространения уменьшается более чем в $\sqrt{e}$ раз, а отношение v_f^2/v^2 на пределе распространения равно 0.033 для изобутилена и 0.018 для пропилена (v_f - нормальная скорость пламени в присутствии добавки). Эти данные не согласуются с тепловой теорией пределов распространения ламинарного пламени, в соответствии с которой отношение v_f^2/v^2 на пределе распространения должно равняться e (e – основание натурального логарифма, e = 2.718…). Было также экспериментально установлено, что как положение предела, так и само значение скорости пламени не зависят от мощности поджигающего импульса. Следовательно, особенности распространения пламени при использованных мощностях поджига не определяются интенсивностью зажигания.

а) Приближенное определение величины скорости распространения пламени в присутствии активной добавки.

Будем далее рассматривать простейший механизм РЦП окисления водорода [11], учитывая тримолекулярный обрыв цепей, обрыв на ингибиторе и пренебрегая скоростью зарождения цепей. В звеньях цепи окисления водорода $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ (k_1), $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (k_2), $O + H_2 \rightarrow OH + H$ (k_3) тепло не выделяется [11]. Теплота реакции выделяется при рекомбинации активных центров. В богатых смесях это атомы водорода, концентрации которых в несколько раз превышают концентрации атомов О и радикалов ОН [11]: $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ [10], где М – любая третья частица.

При атмосферном давлении в богатых смесях роль реакции тримолекулярной рекомбинации $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (k_6), как и реакций с участием гидропероксидных радикалов невелика [15,16]. Используя данные работы [17], $k_2 = 0.30.10^{-9} \exp(-16760/RT)$ см^3/молек.с и $k_6 = 10^{-32}$ см ^{6}/молек^{2}с [11] нетрудно оценить, что при температурах смеси больших 1500K величина $k_6M/k_2 << 1$. Следовательно, скорость РЦП определяется скоростью реакции разветвления $H + O_2 \rightarrow OH + O$. Также как и в [10] будем считать, что выделение тепла происходит в реакции $H + H + M \rightarrow H_2 + M$, а коэффициенты теплопроводности и диффузии равны $\lambda = D_H = 2D_{O2}$ (λ-коэффициент теплопроводности смеси, D_H -коэффициент диффузии атомов Н, D_{O2} -коэффициент диффузии молекулярного кислорода). В соответствии с приведенной кинетической схемой процесс распространения стационарной волны горения в системе координат, связанной с фронтом реакции, описывается следующей системой уравнений:

$$\lambda \frac{\partial^2 Ta(x)}{\partial x^2} - v\,\rho Cp \frac{\partial\, Ta(x)}{\partial x} + Qk_{11}H(x)^2(M) = 0$$

$$D_{=} \frac{\partial^2 H(x)}{\partial x^2} - v\,\rho \frac{\partial H(x)}{\partial x} + 2k_2 H(x)O_2\,(x) - k_5 H(x)\ln(x) - k_{11}H(x)^2(M) = 0$$

$$D_{02} \frac{\partial^2 O_2\,(x)}{\partial x^2} - v\; p \frac{\partial O_2(x)}{\partial x} - k_2 H(x)O_2\,(x) = 0$$

$$D_{\ln} \frac{\partial^2 \ln(x)}{\partial x^2} - v\; p \frac{\partial \ln(x)}{\partial x} - k_5 H(x)\ln(x) = 0 \qquad \text{(I.1)}$$

$x = -\infty$, $T = T_o$, $H(x) = 0$, $O_2(x) = O_{20}$, $In(x) = In_0$, $x = +\infty$,

$T = T_b$, $H(x) = 0$, $O_2(x) = 0$, $In(x) = 0$

где Q – брутто тепловой эффект реакции; υ – нормальная скорость пламени, ρ – плотность, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, H(x), $O_2(x)$ - концентрации атомов Н и молекул O_2 In(x) - концентрация ингибитора, k_5 - константа скорости элементарной реакции атомов Н с ингибитором, М – общее давление в Торр, умноженное на число Лошмидта. Укажем, что схема (I) описывает горение богатых водородом смесей. При обеднении смесей следует учитывать реакции атомов О и радикалов ОН [18], что существенно

усложняет кинетическую схему превращения исходных реагентов и ее анализ. Как предложено в [19], взаимодействие атома Н с молекулой непредельного углеводорода представляется следующими стадиями, приводящими к регенерации ингибитора:

$$H + C_3H_6 \rightarrow C_3H_7;\ C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_7O_2^*;\ C_3H_7O_2^* \rightarrow C_3H_6 + HO_2,$$

где значком $C_3H_7O_2^*$ - обозначен пероксидный радикал в возбужденном состоянии. В [20] данный механизм ингибирования был подтвержден экспериментально с использованием методов ЭПР и ЛМР. Основываясь на этом механизме ингибирования, а также на том факте, что концентрация ингибитора достаточно мала (< 2%), можно пренебречь участием ингибитора в тримолекулярном обрыве, изменением теплофизических свойств смеси за счет ингибитора, а также изменением концентрации реагентов за счет добавки ингибитора. Совокупность этих факторов дает основание в дальнейшем не рассматривать расходование ингибитора, и не учитывать ингибитор в соотношении сохранения энтальпии. Это соотношение, следующее из системы (I), с учетом сказанного имеет вид [10] :

$$T(x) - To + \frac{2Q}{Cp}\left(O_2(x) - O_{20}\right) + \frac{2Q}{Cp}H(x) = const; T_b = T_0 + \frac{2Q}{Cp}\left(O_{20}\right)$$

Здесь T_b – адиабатическая температура горения, T_0 – начальная температура, O_{20} – начальная концентрация молекулярного кислорода.

Анализ сформулированной задачи будем проводить методом, предложенным в [10]. Зададимся распределением концентрации O_2, расходующегося до конца в реакции разветвления. Эта реакция имеет значительную энергию активации. Следовательно, реакция разветвления протекает в узкой зоне. Помещаем начало координат в эту зону. Тогда вне зоны реакции распределение кислорода имеет вид:

$$O_2(x) = O_{20}\left(1 - \exp\left(\frac{u_x}{Do_2}\right)\right), x < 0, O_2(x) = 0, x > 0$$

Расходование O_2 приводит к образованию атомов Н. Вне узкой зоны разветвления атомы Н расходуются только в реакции рекомбинации, а в присутствии ингибитора – также в реакции с ингибитором. В силу того, что зоны разветвления и тепловыделения разнесены по координате [10], температура в зоне реакции T_1 ниже, чем T_b. Схематичный вид распределения $O_2(x)$, H(x) и температуры вблизи зоны реакции приведен на Рис.1.2.

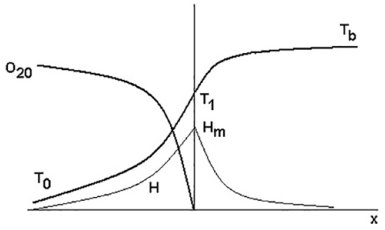


Рис.1.2. Распределение температуры
и концентраций вблизи узкой зоны горения [10].

Рассмотрим второе уравнение системы (I), описывающее распределение атомов водорода H(x) в пламени. Поскольку зона разветвления является узкой, то по балансу O_2:

$$v\rho O_{20} \int k_2 H(x) k O_2(x) dx$$

В приближении узкой зоны, согласно [10], можно положить $v\rho O_{20}\ \delta(x) = k_2 H(x) O_2(x)$, где $\delta(x)$ – функция Дирака. Пусть H_m есть максимальная концентрация H(x), достигаемая при x=0. Будем рассматривать рекомбинацию в окрестности x=0, где $H(x) \approx H_m$, поэтому положим $k_{11} H(x)^2 (M) \approx k_{11} H(x) H_m (M)$ [10]. В результате приходим к уравнению для H(x):

$$D_H \frac{\partial^2 H(x)}{\partial x^2} - v\rho \frac{\partial H(x)}{\partial x} + v\rho O_{20}\delta(x) - k_5 H(x) \ln_0 - k_{11} H(x) H_m(M) = 0 \quad (1.3)$$

При $x \neq 0$ $\delta(x) = 0$ получаем однородное линейное уравнение, решение которого ищется в виде

$$H(x) = H_m \exp(sx) \quad (1.4)$$

Его характеристическое уравнение и решения имеют вид:

$$D_h s^2 - v\rho s - k_5 In_0 k_{11} H_m(M) = 0$$
$$s_{1,2} = \frac{v\rho \pm \sqrt{v\rho^2 + 4D_H k_5 In_0 + 4D_H k_{11} H_m(M)}}{2D_H} \quad (1.5)$$

В уравнении (1.5) s_1 берется при x<0, а s_2 при x>0. Первым условием сшивки решений (1.5) при x=0 является равенство концентраций, обеспеченное уравнением (1.4). Второе условие состоит в том, что сумма потоков атомов H в обе стороны от x=0 должна равняться количеству атомов H, возникающих при разветвлении [10]. Для вычисления этой суммы проинтегрируем уравнение (1.3) вблизи зоны разветвления:

$$\left(D_H \frac{\partial H(x)}{\partial x} \right)_{x<0} - \left(D_H \frac{\partial H(x)}{\partial x} \right)_{x>0} = v\rho O_{20} \quad (1.6)$$

Подставляя (1.4) с учетом (1.5) в (1.6), получаем:

$$v\rho O_{20} = H_m \sqrt{v\rho^2 + 4D_H k_5 In_0 + 4D_H k_{11} H_m(M)} \quad (1.7)$$

Температуру в зоне реакции найдем с помощью уравнения сохранения энтальпии (1.1). Обозначив $T(x=0) = T_1$ (Рис.1.2) и $n = (T_b - T_0)/O_{20}$ имеем $T_1 = T_b - 2nH_m$ и тождественно равные друг другу значения производной температуры слева и справа от x=0:

$$\left(\frac{\partial T(x)}{\partial x} \right)_{x=0} = 2v\rho O_{20} / D_H - 2nH_m s_1 = -2nH_m s_2$$

Сложим эти величины с учетом того, что $s_1 + s_2 = \upsilon\rho/D_H$, $n = T_b - T_0/O_{20}$ и $T_1 = T_b - 2nH_m$.

Тогда для распределения температуры вблизи фронта реакции получим аналогично [10] следующее выражение

$$(x) = T_0 + \exp\left(v\frac{\rho x}{2D_H}\right)(T_1 - T_0); -\frac{D_H}{v\rho} < x < 0 \qquad (1.8)$$

Подставим полученные распределения $O_2(x)$ (1.2) и T(x) (1.8) в уравнение баланса для O_2

$$v\rho O_{20} = \int k_2 H(x) O_2(x)\,dx = 4D_H H_m k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)\frac{a^2}{v\rho}, \qquad (1.9)$$

Для приближенного вычисления интеграла в уравнении (1.9) был использован метод Франк-Каменецкого [7-10].

Отметим, что пренебрежение реакцией тримолекулярной рекомбинации $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (см. выше) приводит к некоторому завышению нормальной скорости пламени (вместо k_2 в уравнение (1.9) вошло бы $k_2 - k_6M$).

В результате имеем три уравнения (1.7),(1.9) и $T_1 = T_b - 2nH_m$ относительно трех неизвестных H_m, T_1 и скорости пламени v. Из уравнений (1.7), (1.9) можно получить:

$$M + Z = -\left(H_m^2 - O_{20}^2\right)k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)a^2 H_m^2 / k_{11} = k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)a^2\left(\frac{(T_b - T_0)^2 - (T_b - T_1)^2}{(T_{b-}T_1)^2}\right)$$

где $Z = k_5 In_0/k_{11}H_m$.

В дальнейшем рассмотрении ограничимся анализом важного предельного случая: температура в зоне зона разветвления T_1 близка к температуре горения T_b, т.е. T_b-$T_1 = \theta << T_b - T_0$. В соответствии с терминологией, предложенной в [10], будем называть этот режим горения случаем сильной рекомбинации, когда все атомы O и радикалы OH вступают в реакции развития реакционных цепей, т.е. концентрации атомов водорода велики. Велика, соответственно, роль реакции тримолекулярного обрыва цепей $H + H + M \rightarrow H_2 + M$.

Тогда из (1.10) получаем:

$$M + Z = k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)R^2 T_b^4 / k_{11} T_0^2 E^2 a\theta^2$$

$$\theta = \pm\sqrt{\frac{k_{11}(M+Z)RT_b^2 k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)}{k_{11}(M+Z)E}}$$

Т.к. физический смысл имеет только положительное значение θ, то для

скорости распространения ингибированного пламени v_f получаем:

$$v_f^2\rho^2 = 4D_H k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right)\frac{\sqrt{k_{11}(M+Z)k_2^0\exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)}}{k_{11}(M+Z)E^2(T_f-T_0)^3}R^2T_f^6 \qquad (1.11)$$

где T_f - адиабатическая температура горения в присутствии ингибитора.

В отсутствие ингибитора выражение (1.11) принимает вид:

$$v^2\rho^2 = 4D_H k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)\frac{\sqrt{k_{11}(M+Z)k_2^0\exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right)}}{k_{11}(M+Z)E^2(T_b-T_0)^3}R^2T_b^6 \qquad (1.12)$$

Отметим, что уравнение (1.12) совпадает с уравнением (70) для $\upsilon^2\rho^2$, полученным в [10].

б) Предел распространения пламени в присутствии активной добавки.

Предварительно проведем анализ тепловых потерь в плоской стационарной волне горения, результаты которого понадобятся нам ниже. Используем модель бесконечно узкой зоны реакции, в которой зона реакции заменяется поверхностью разрыва [9]. Учтем потери тепла из зоны прогрева и продуктов горения.

$$\lambda\frac{\partial^2 T_a(x)}{\partial x^2} - v_f\rho Cp\frac{\partial T_a(x)}{\partial x} - \delta_a(T_a(x)-T_o) = 0 \quad x<0$$

$$\lambda\frac{\partial^2 T_b(x)}{\partial x^2} - v_f\rho Cp\frac{\partial T_b(x)}{\partial x} - \delta_b(T_b(x)-T_o) = 0 \quad x>0 \qquad (\text{I I.1})$$

$x = \pm\infty$, $T=T_o$; $x=0$, $T_a = T_b$, $T_b=T_f$

$$\lambda\frac{\partial^2 T_a(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial T_b(x)}{\partial x} - Qv_f\rho O_{20} = 0$$

В системе уравнений (II) индексом “a” обозначим величины, относящиеся к зоне прогрева; “b” - к продуктам горения; δ_a и δ_b - коэффициенты, характеризующие скорость теплопотерь из зоны прогрева и продуктов горения соответственно [9]. Последнее уравнение системы выражает баланс тепла на поверхности реакции.

Замыкает задачу кинетическое уравнение, которое получим, поделив правые и левые части уравнений (1.11) и (1.12) друг на друга.

$$\frac{v_{f^2}}{v^2} = \frac{T_f^2}{T_b^2}\;\; M + Z^{-1/2}\left(\exp\left(E\frac{(T_f-T_b)}{RT_fT_b}\right)\right)^{2/3} \qquad (1.13)$$

При записи (1.13) было учтено, что соотношение $T_f^4(T_b-T_0)^3/(T_b^4(T_f-T_0))\approx 1$ если T_f близко к T_b . В условиях наших экспериментов это соотношение выполняется (T_f>1450K, T_b = 1800K [18]).

Логарифмируя (1.13), разлагая в ряд ln (T_f / T_b), ограничиваясь первым членом разложения из (1.13) с учетом того, что T_f / T_b близко к единице, получаем:

$$\left(T_f - T_b\right) = -\frac{2RT_b^2\left(2\ln\left(\frac{v_f^2}{v^2}\right)\right) + \ln\left(\frac{M+Z}{M}\right)}{3E + 4RT_b} \qquad (1.14)$$

С другой стороны, для температуры горения T_f из решения системы (II) можно получить следующее выражение [9]:

$$T_f - T_b = -\frac{\lambda\left(T_b - T_o\right)\left(\delta_a + \delta_b\right)}{\left(Cpv_f\rho\right)^2} \qquad (1.15)$$

Приравнивая правые части (1.14) и (1.15) и вводя обозначение $v_f^2/v^2 = \zeta$ получаем,:

$$-ln\zeta - 1/2\ln\left(\frac{M+Z}{M}\right) = 1/4\,\frac{\lambda\left(T_b - T_o\right)\left(\delta_a + \delta_b\right)\left(3E + 4RT_b\right)}{\zeta R\left(CpvT_b\right)^2} \qquad (1.16)$$

Обозначая E¼ λ (T_b-T_0) (δ_a+δ_b) (3E +4 RTb)/ ($C_p^2v^2$ ρ^2 RT_b^2) через β приводим уравнение (1.16) к виду:

- ln (ζ $\sqrt{}$ 1 + Z/M) = β/ ζ ,

или $F(\zeta)=\zeta$ $\sqrt{}$ 1+Z/M exp (β/ ζ) = 1 (1.17)

Если в (1.17) пренебречь под корнем слагаемым Z/M, отвечающим за влияние ингибитора на процесс горения, то получится выражение $F(\zeta) = \zeta \exp(\beta/\zeta) = 1$, которое полностью совпадает с соотношением, связывающим скорость горения с величиной тепловых потерь в стационарной волне горения [7-9].

Из анализа уравнения (1.17) следует, что если выбрать такое значение параметра β, при котором в отсутствие ингибитора (Z =0) распространение пламени имеет место, т.е. уравнение (1.17) имеет два решения при Z =0, то при увеличении Z/M, что соответствует повышению содержания ингибитора в смеси, предел распространения пламени будет достигнут, т.е. кривая $F(\zeta)$ будет касаться горизонтальной прямой с ординатой, равной единице.

Сказанное иллюстрирует Рис.1.3.

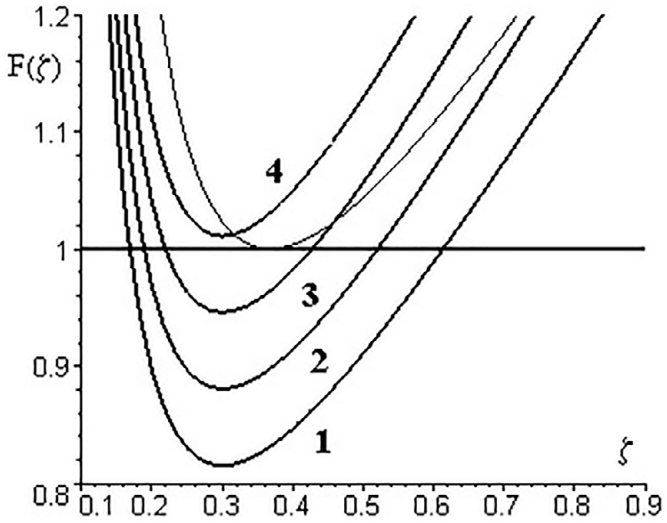


Рис.1.3. Зависимость F(ζ) от ζ по уравнению (17) при β = 0.3. 1 - Z/M=0 , 2 - Z/M=0.17 , 3 - Z/M= 0.35, 4 - Z/M= 0.54 . Тонкая кривая соответствует предельным условиям распространения волны горения при отсутствии ингибитора [7-9]: Z/M= 0; β = 1/e ≈ 0.37.

Таким образом, уравнение (1.17) качественно описывает влияние ингибирования малыми добавками активной примеси на процесс распространения пламени в условиях теплопотерь. Если в уравнении (1.17) положить β равным нулю, что соответствует отсутствию тепловых потерь в стенку реактора, то в этом случае уравнение (1.17) имеет решение при любых значениях отношения Z/M. Следовательно, в рамках сделанных допущений о влиянии ингибитора на процесс горения его добавки в реакционную смесь не приводят к срыву горения при отсутствии тепловых потерь в стенку реактора.

Однако в условиях наших опытов предел по распространению пламени наблюдается и при r(t) (r(t) –радиус сферы, наполненной продуктами сгорания) много меньших радиуса реактора, когда сферический фронт пламени не касается стенок реактора, т.е. тепловые потери в стенку отсутствуют. Следовательно, наблюдаемый предел по распространению пламени обусловлен гибелью активных центров горения в реакции с ингибитором.

г) Оценка величины химических потерь.

Для понимания природы предела по распространению пламени в присутствии ингибитора следует более детально учесть специфику химического действия ингибитора на процессы превращения в предпламенной зоне, а именно обрыв атомов H в этой зоне на молекулах ингибитора. Этот обрыв становится возможным благодаря низкой энергии активации реакции атомов H с ингибитором, которая составляет для изо-C_4H_8 и C_3H_6 менее 2 ккал/моль (см., например, [23]). В реакции атомов H, приносимых диффузией из

зоны реакции в зону прогрева, с ингибитором образуются малоактивные радикалы HO_2 и выделяется ≈ 44 ккал/моль [19]. Очевидно, что гибель активного центра (атома H) на молекуле ингибитора в зоне прогрева не приведет к осуществлению звена реакционной цепи и выделению энергии, соответствующей брутто тепловому эффекту Q. Таким образом, гибель атома H на ингибиторе приблизительно соответствует потере энергии q = (Q - 44) ккал/моль, которая бы выделилась, если бы разветвление осуществилось. Качественно процесс гибели активного центра (атома H) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и рассмотренные выше тепловые потери. В соответствии со сделанными нами предположениями величина тепловых потерь в зоне прогрева составит $qk_5H(x)In_0$. Из уравнения (1.1) можно показать, что в зоне прогрева $H(x) \approx O_{20}\,(T(x) - T_0)/\,(T_b - T_0)$. Тогда система (II) при учете только потерь за счет гибели активных центров на ингибиторе (тепловыми потерями в стенку реактора, согласно сказанному выше, пренебрегаем) принимает вид:

$x<0$

$$\lambda \frac{d^2T_a(x)}{dx^2} - v_f \rho Cp \frac{dT_a(x)}{dx} - qk_5 O_{20} In_0 (T_a(x) - T_0)) / N(T_b - T_0) = 0$$

$$x = -\infty, T = T_0, x = +\infty, T = T_b$$

$$x = 0, T_a = T_b, T_b = T_f$$

$$\lambda \frac{dT_a(x)}{dx} = Q[O_2]_o\, v_f \rho, \quad {}_0\, \lambda \frac{dT_b(x)}{dx} = 0$$

где N – число Авогадро. Нетрудно видеть, что первые уравнения систем (II) и (III) совпадут, если δ_a приравнять $q\ k_5O_{20}In_0/N(T_b-T_0)$, а $\delta_b=0$. Следовательно, для описания распределения температуры в зоне прогрева (x<0) можно воспользоваться готовым решением (1.15), в котором заменить δ_a на $q\ k_5O_{20}In_0/N(T_b-T_0)$, а δ_b приравнять нулю:

$$T_f-T_b=-\lambda(T_b-T_o)qk_5O_{20}In_0/N(T_b-T_0)/C_p^2v_f^2\rho^2 \qquad (1.18)$$

Приравнивая правые части (1.14) и (1.18) и, заменяя v_f^2/v^2 на ζ, получаем

$$F_1(\zeta) = \sqrt{1 + Z/M}\ \exp(\beta/\zeta) = 1 \qquad (1.19)$$

уравнение, по виду совпадающее с уравнением (1.17):

В (1.19) величина β, обусловленная гибелью активных центров (атомов H) на молекулах ингибитора, равна

$$\beta = \lambda\, q\, k_5O_{20}In_0\,(3E + 4\,RT_b)/\,(N\,C_p^2v^2\,\rho^2\,R\,T_b^2)$$

С учетом соотношения $T_1 = T_b - 2nH_m$ (см. раздел а)) уравнение (1.19) преобразуется к виду:

$$F_1(\zeta) = \zeta \sqrt{1 + \frac{k_5 \ln_0 (T_b - T_0)}{2k_{11}(T_b - T_1)O_{20M}}} \exp \frac{\lambda q k_5 O_{20} \ln_0 (3E + 4RT_b)}{NC_p^2 v^2 \rho^2 RT_b^2 \zeta} = 1 \qquad (1.20)$$

Решение уравнения (1.20) при подстановке в него значений определяющих параметров находили графическим способом. Если кривая $F_1(\zeta)$ пересекала горизонтальную прямую с ординатой, равной единице, то это означало, что уравнение (1.20) имеет решение и имеет место распространение пламени при данной концентрации ингибитора. Предел распространения пламени достигается, когда за счет увеличения концентрации ингибитора кривая $F_1(\zeta)$ коснется горизонтальной прямой с ординатой, равной единице.

Оценки значений скоростей пламени и концентрации ингибитора на пределе распространения проводили с использованием следующих величин: $k_{11}=0.14.10^{-31}$ $(T_b/T_o)^{-0.4}$ см ^{6}/молек^{2}с [21], M = $760.10^{19}/T_b$ молек /см^3, $\rho = 10^{-3}$ г/ см^3[13], C_p = 0.5 кал/г.град [13], $\lambda = 150.10^{-6}$ кал/ см.с.град [13], $k_2 = 0.30.10^{-9}\exp(-16760/RT)$ см^3/молек.с [17], T_b = 1800K, T_o = 300K, R = 2 кал/моль.град, $O_{20} = 0.21.(1-f_{H2}).760.10^{19}/T_b$, где f_{H2} – доля H_2 в смеси, $v \approx$ 250 см/с [22], q = 40 ккал/моль, $N = 6.10^{23}$ молек/моль. При вычислениях использованы также константы скорости реакций атомов водорода с C_3H_6 и изо-C_4H_8, измеренные методом пределов воспламенения [24] и составляющие $(0.92\pm0.2).10^{-11}\exp(-1470\pm250/T)$ см^3/моль.с и $(0.73\pm0.2).10^{-11}$ exp $(-533\pm200/T)$ см^3/моль.с соответственно.

При построении зависимостей $F_1(\zeta)$ от ζ, изображенных на Рис.1.4 а,б значение температуры T_1 было принято равным 1500K, что соответствует допущению о сильной рекомбинации [10]. Отметим, что вычисления с использованием значений T_1 находящимися в интервале $1450K<T_1<1650K$ дают результаты, качественно согласующиеся с приведенными ниже.

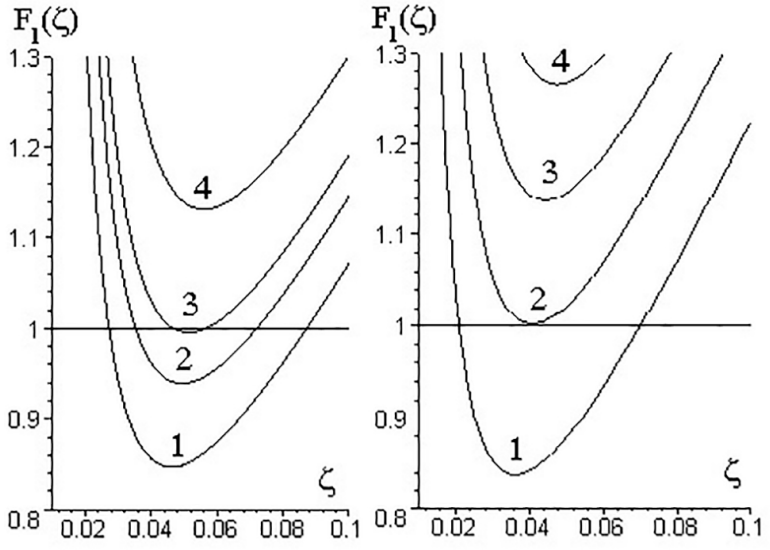


Рис.1.4. Зависимости а) $F_1(\zeta)$ от ζ по уравнению (18) для изо-C_4H_8: 1–$[In]/[O_2]_o$ =0.07, 2–$[In]/[O_2]_o$ =0.075, 3–$[In]/[O_2]_o$ =0.078, 4–$[In]/[O_2]_o$ =0.085;
б) $F_1(\zeta)$ от ζ по ур-ию (18) для C_3H_6: 1–$[In]/[O_2]_o$ =0.11, 2–$[In]/[O_2]_o$ =0.124, 3–$[In]/[O_2]_o$ =0.135, 4–$[In]/[O_2]_o$ =0.145.

Зависимости функции $F_1(\zeta)$ по уравнению (1.18) от ζ и содержания ингибитора, в которую подставлены значения указанных выше величин, представлены на Рис.1.4 а,б. Рис. 1.4 а, б демонстрируют качественное согласие с экспериментом: предельные значения ζ (изо-C_4H_8) = 0.045, ζ (C_3H_6) = 0.036 коррелируют с опытными значениями 0.033 и 0.018 соответственно, и меньше, чем $\sqrt{e}$, также в согласии с экспериментом. Критические концентрации $[In]/[O_2]_o$ на пределе распространения пламени составляют для изо-$C_4H_8 \approx$ 0.075, для $C_3H_6 \approx$ 0.135 в качественном согласии с опытными значениями 0.12 и 0.16 соответственно. Видно, что в согласии с экспериментом критическая концентрация $[In]/[O_2]_o$ пропена на пределе распространения пламени выше, чем для изобутена. Следовательно, для тушения водородного пламени требуется большее количество пропена, поэтому пропен является менее эффективным ингибитором.

Таким образом, рассмотрение модели узкого фронта с учетом гибели активных центров процесса горения на ингибиторе для модельной реакции окисления водорода позволяет качественно описать наблюдаемые на опыте закономерности, а именно:

а) возникновение предела по распространению пламени в отсутствии тепловых потерь в стенки реактора,

б) уменьшение скорости пламени на пределе более чем в $\sqrt{e}$ раз,

в) зависимость предела распространения пламени от химической природы ингибитора.

Отметим в заключение, что поскольку в линейной кинетической схеме горения водорода единственным фактором обратной связи, обеспечивающим стационарное распространение зоны горения, является саморазогрев, то возникновение пределов распространения пламени при увеличении содержания активной добавки, связано с наличием положительной обратной связи между скоростью фронта и количеством активных центров горения, гибнущих в реакции с ингибитором. В соответствии с этой обратной связью влияние ингибирующей добавки приводит к понижению температуры горения и уменьшению скорости пламени.

Итак, в этом параграфе рассмотрен приближенный аналитический метод оценки эффективности воздействия ингибитора на скорость и пределы распространения пламени богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых добавок пропена и изобутена. Метод основан на модели узкой реакционной зоны и учитывает особенности разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода.

§ 2. Основные факторы, определяющие концентрационные пределы горения водородо-воздушных смесей в присутствии химически активных добавок (ингибиторов).

Как отмечено в предыдущем параграфе, одним из перспективных способов обеспечения безопасных условий производства, хранения и транспортировки водорода является использование малых количеств химически активных добавок (ингибиторов) [1-3]. В связи с этим весьма актуальным

становится вопрос выявления основных параметров, ответственных за критические условия воспламенения и распространения водородного пламени в присутствии этих добавок.

Выше (§ 1) нами предложен приближенный аналитический метод расчета скорости и пределов распространения пламени (ПРП) в водородо-воздушных смесях при атмосферном давлении в присутствии малой химически активной добавки - ингибитора. Этот метод основан на рассмотрении модели узкого фронта [10] с учетом гибели активных центров на ингибиторе в предпламенной зоне. Такой подход позволяет качественно описать наблюдаемые на опыте закономерности горения водорода в присутствии ингибитора. Это - возникновение ПРП в отсутствие тепловых потерь в стенки реактора, зависимость ПРП от химической природы ингибитора. Этот параграф посвящен применению полученных в предыдущем параграфе теоретических результатов к экспериментальным данным по влиянию малых химически активных добавок на горение водорода в воздухе.

В кинетической схеме горения водорода единственным фактором, обеспечивающим стационарное распространение зоны горения, является нелинейная зависимость скорости разветвления и, соответственно, скорости горения от температуры. Возникновение ПРП при увеличении содержания активной добавки обусловлено, таким образом, гибелью активных центров в реакции с ингибитором, приводящей к снижению температуры горения. Как показано в § 1, наличие положительной обратной связи между скоростью горения и количеством гибнущих активных центров в реакции с ингибитором позволяет достигнуть ПРП при небольшом содержании ингибитора в смеси. Укажем, что на основе разработанного приближенного аналитического метода предложен механизм возникновения верхнего концентрационного ПРП в водородо – воздушных и водородо – кислородных смесях при атмосферном давлении [25], основанный на учете эффективных потерь тепла в реакции тримолекулярного обрыва цепей на примере окисления водорода в кислороде и в воздухе. С использованием модели узкой реакционной зоны и учетом особенностей разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода, проведен расчет концентрации водорода на верхнем концентрационном ПРП при горении в воздухе и кислороде, который оказался в согласии с результатами экспериментальных исследований.

Итак, целью настоящего параграфа является проверка описанных в § 1 теоретических представлений о механизме возникновения концентрационных пределов распространения пламени для богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых количеств химически активных добавок – ингибиторов при атмосферном давлении

Как показано в § 1, применение метода узкой зоны к задаче о возникновении ПРП в богатых водородо-воздушных смесях в присутствии малой химически активной добавки-ингибитора приводит к следующему уравнению:

$$F(\zeta) = \zeta \exp(\beta/\zeta) = 1 \qquad (2.1)$$

($\zeta = v_f^2/v^2$, v_f и v – нормальные скорости распространения пламени в присутствии и в отсутствие ингибитора соответственно).

Уравнение (2.1) математически совпадает с соотношением, связывающим скорость горения с величиной тепловых потерь в стационарной волне горения [7-9]. Однако в данном случае потери тепла возникают из-за разности теплового эффекта основной реакции (Q ккал/моль), который бы выделился полностью в отсутствие ингибитора, и количества тепла, выделяющегося при гибели активного центра (атома H) на ингибиторе Q_0 (химические потери), которое в случае полной регенерации последнего (§ 1) равно 44 ккал/моль. В выражении (2.1) величина β определяется уравнением (1.19, § 1):

$$\beta = \lambda q k_5 O_{20} In_0 (3E + 4 RT_b)/ 2 (C_p^2 v^2 \rho^2 R T_b^2)$$

Здесь λ - коэффициент теплопроводности газовой смеси; $q = (Q- Q_0)$ величина потерь энергии за счет гибели атома H на ингибиторе; Q – брутто тепловой эффект реакции окисления водорода; k_5 - эффективное значение константы скорости реакции атома водорода с молекулой ингибитора; O_{20}, In_0 - значения концентраций кислорода и ингибитора в исходной смеси соответственно; E – энергия активации реакции разветвления ($H + O_2 \rightarrow O + OH$); R – универсальная газовая постоянная; T_b, v – значения адиабатической температуры и нормальной скорости горения водородо – воздушных смесей в отсутствие ингибитора; C_p – теплоемкость при постоянном давлении; ρ – плотность газовой смеси при начальной температуре.

Принимая во внимание, что на ПРП $\beta = 1/e$ [7-9] (e = 2,71828…), а также то, что $E >> RT_b$, получаем уравнение, связывающее значения концентраций ингибитора и кислорода на ПРП в богатой водородо-воздушной смеси (In_{0CR} и O_{20CR}):

$$1/e = 3\lambda q k_5 O_{20CR} In_{0CR} E/ 2 (N C_p^2 v^2 \rho^2 R T_b^2) \qquad (2.2)$$

Выразим из (2.2) концентрацию активной химической добавки In_0:

$$In_{0FPL} = 2/3 (C_p^2 \rho^2 R)/(\lambda q k_5 E).(v^2 T_b^2 / O_{20FPL}) \qquad (2.3)$$

В уравнении (2.3) индекс FPL указывает, что значение величины берется на пределе распространения пламени. В соответствии с подходом, использованным в [10], теплофизические и кинетические параметры, входящие в выражения (2)- (3), считаются постоянными. Поэтому из уравнения (2.3) следует, что в координатах $In_{0\,FPL}$ - $v^2 T_b^2 / O_{20\,FPL}$ экспериментальные величины по измерению концентрационных ПРП в богатой водородо-воздушной смеси для разных содержаний одной и той же активной добавки должны давать прямую линию с положительным наклоном, проходящую через начало координат.

Для проверки полученного соотношения использовали данные работ [26-28] по влиянию добавок ингибиторов (углеводородов и спиртов) на концентрационные пределы распространения пламени водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении (Рис 1а и 2а). Экспериментальные значения скорости распространения пламени v водородо-воздушных пламен брали из работы [29], в которой приведены данные нескольких групп авторов по определению v и кривая средних значений этой величины (Fig.5,

[29]), которую использовали в расчетах. Величины адиабатической температуры горения для различных содержаний водорода в водородо-воздушных смесях брали из работы [30]. Отметим, что значения температуры T_b и нормальной скорости горения v, входящие в выражения (2.2), (2.3) отвечают горению водородо–воздушных смесей при том же содержании кислорода, но в отсутствие ингибитора.

При расчетах по соотношению (2.3) использовали также следующие величины: $\rho = 10^{-3}$ г/ см^3[31], $C_p = 2$ кал/г.град [31], $\lambda = 1000.10^{-6}$ кал/ см.с.град [32], E = 16700 кал/моль [33], R = 2 кал/моль.град, $O_{20} = 0.21.(1-f_{H2}).750.10^{19}/T_b$, где f_{H2} – мольная доля H_2 в смеси, q = 70 ккал/моль (§ 1).

На Рис.2.1б и 2.2б приведены результаты по обработке экспериментальных данных ряда авторов [26-28] в координатах In_{0FPL} - $v^2\ T_b^{\ 2}\ /O_{20FPL}$. для ряда ингибиторов. При построении расчетных прямых по уравнению (2.3) для соответствующих ингибиторов использовали следующие эффективные значения констант скорости реакций атома водорода с молекулой ингибитора: для трифторметана (CHF_3)- $0.1.10^{-11}$ см^3/молек.с, для тетрафтордибромэтана ($C_2F_4Br_2$) - $0.23.10^{-11}$ см^3/молек.с, для пропена - $0.47.10^{-11}$ см^3/молек.с (Рис.2.1б), для этанола - $0.93.10^{-12}$ см^3/молек.с, для н-бутанола - $0.27.10^{-11}$ см^3/молек.с и для пропенола - $0.45.10^{-11}$ см^3/молек.с (Рис.2.2б). Значения констант скорости реакций атома водорода с молекулой ингибитора выбирались таким образом, чтобы расчетные зависимости наилучшим образом совпадали с экспериментальными.

Как видно из Рис. 2.1б и 2.2б, экспериментальные данные при небольших концентрациях ингибитора в водородо-воздушной смеси хорошо описываются уравнением прямой линии, проходящей через начало координат для каждого ингибитора. Каждая прямая проводилась таким образом, чтобы она наилучшим образом совпадала с экспериментальными данными.

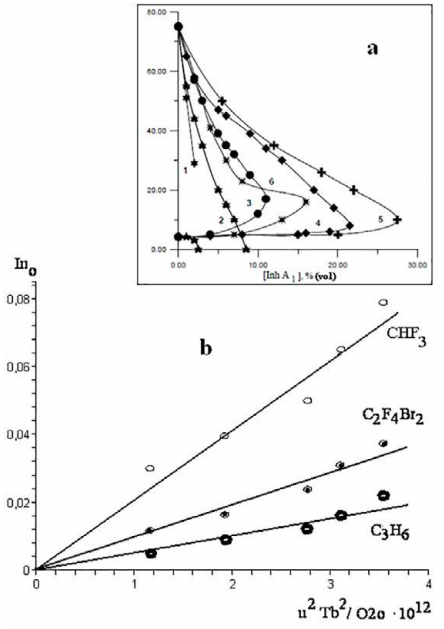
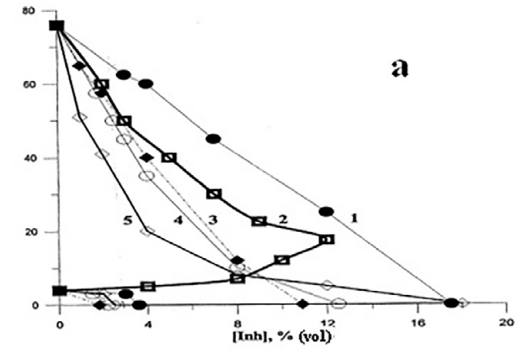


Рис.2.1. Влияние различных ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени водорода в воздухе:

а) - экспериментальные данные [26]; справа от каждой кривой распространения пламени нет, слева – есть;1 - Inh B; 2 - Inh A1; 3 - $C_2F_4Br_2$; 4 –NAFS-III – перфторбутан C_4F_{10}; 5 – CHF_3; 6 – C_2F_5H. b) – расчет данных Рис. 2.1 а по уравнению (2.3) для CHF_3, $C_2F_4Br_2$ и Inh A1 (пропена).



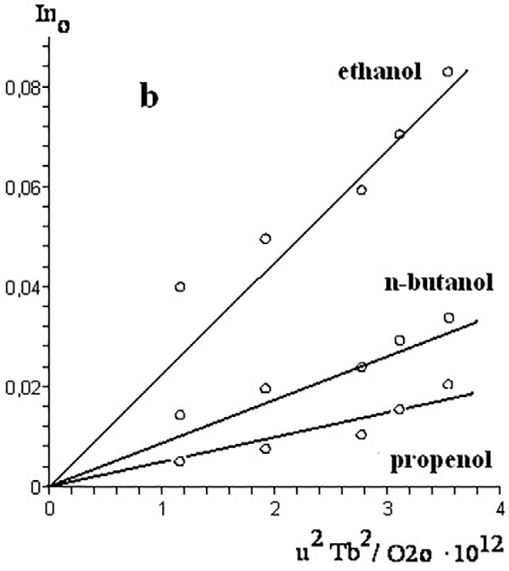


Рис.2.2. Влияние спиртов и $C_2F_4Br_2$ на концентрационные пределы распространения пламени в смеси водород–воздух при атмосферном давлении;

a) – экспериментальные данные [27, 28]; справа от каждой кривой распространения пламени нет, слева – есть; 1 – этанол, 2 – $C_2F_4Br_2$, 3 – н-бутанол, 4 – изопропанол, 5 – пропенол.

b) – расчет данных Рис. 2.2 а по уравнению (2.3) для этанола, н-бутанола и пропенола.

Полученный результат свидетельствует о том, что основной реакцией обрыва реакционной цепи на ингибиторе действительно является реакция атома водорода с молекулой ингибитора [1]. В целом полученные результаты подтверждают изложенные в §1 представления о механизме возникновения концентрационных пределов распространения пламени для богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых количеств химически активных добавок – ингибиторов при атмосферном давлении. То, что экспериментальные данные для каждого ингибитора при небольших концентрациях ингибитора в водородо-воздушной смеси в предложенных нами координатах хорошо описываются уравнением прямой линии, проходящей через начало координат, может быть использовано для определения эффективных констант скоростей реакций атомов водорода с молекулами активной добавки непосредственно из опытов по распространению пламени. Затем эти данные могут быть применены для численного моделирования процессов распространения пламени в водородо-воздушных смесях в присутствии ингибитора.

Особенно следует отметить тот факт, что значения эффективных констант скоростей реакции атома водорода с молекулами активной добавки k_5, полученные с использованием данных Рис.2.1b и 2.2b хорошо коррелируют с литературными данными. Так, например, для пропена эффективная константа скорости k_5, найденная по наклону соответствующей прямой рисунка 2.1б ($k_5 = 0.47.10^{-11}$ см^3/молек.с), согласуется со значением k_5, определенным в [24] методом пределов воспламенения и составляющим $(1.0\pm0.3).10^{-11}$ exp(-1500/T) см^3/молек.с. Поскольку в используемой модели узкой зоны считается, что действие химически активной добавки определяется обрывом реакционных цепей на молекулах добавки в предпламенной зоне, эффективные значения констант скоростей, определенные в настоящей работе, соответствуют температуре, близкой к $(To + T_b)/2$. Отметим, что известные из литературы данные о значении константы скорости реакции $H + C_3H_6$ существенно различаются между собой и находятся в диапазоне $2.17.10^{-11}$exp(-820/T) см^3/молек.с [34] - $7.67.10^{-10}$exp(-2568/T) см^3/молек.с [35]. Полученное эффективное значение константы k_5 находится ближе к предлагаемому в [34].

Обратим внимание на то, что в соответствии с литературными данными для всех используемых в работах [26-28] ингибиторов энергия активации константы скорости реакции атомов водорода с молекулами активной добавки много меньше энергии активации константы скорости реакции линейного разветвления [36]. Это позволяет в модели узкой зоны реакции считать k_5 не зависящей от температуры. Справедливость такого приближения подтверждается спрямлением экспериментальных данных в координатах в координатах In_{0CR}- $v^2\ T_b^{\ 2}\ /O_{20CR}$. В этом приближении эффективность ингибитора определяется только величиной константы k_5 (см. выражение 2.3).

Таким образом, метод узкой зоны [7-10] в применении к водородному пламени находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными. Полученное аналитическое выражение для пределов по распространению пламени в водородо-воздушных смесях в присутствии малых количеств активных добавок позволяет легко оценить эффективность добавки как с использованием экспериментальных, так и литературных данных.

§3. О природе верхнего концентрационного предела распространения пламени в водородо-воздушной смеси

В §2 упоминалось, что на основе приближенного аналитического метода (§1) предложен механизм возникновения верхнего концентрационного ПРП в водородо – воздушных и водородо – кислородных смесях при атмосферном давлении, основанный на учете эффективных потерь тепла в реакции тримолекулярного обрыва цепей на примере окисления водорода в кислороде и в воздухе. Вопрос о природе концентрационных пределов горения смесей водорода с кислородом и воздухом до сих пор остается актуальным. В рамках существующих представлений о природе концентрационных пределов горения, основанных на кондуктивных и лучистых потерях тепла в стенки сосуда [7-9], невозможно объяснить срыв горения при заданном со-

держании горючего в газовой смеси. Действительно, пределы распространения наблюдаются и при центральном поджиге горючих смесей, а интенсивность излучения при горении водорода невысока.

В § 1 нами был предложен приближенный аналитический метод расчета скорости и пределов распространения пламени в водородо-воздушных смесях при атмосферном давлении в присутствии малой химически активной добавки - ингибитора. Показано, что этот метод, основанный на рассмотрении модели узкого фронта [10] с учетом гибели активных центров на ингибиторе в предпламенной зоне, позволяет качественно описать наблюдаемые на опыте закономерности горения водорода в присутствии ингибитора. Это - возникновение предела по распространению пламени в отсутствии тепловых потерь в стенки реактора, зависимость предела распространения пламени от химической природы ингибитора.

Поскольку в линейной кинетической схеме горения водорода единственным фактором, обеспечивающим стационарное распространение зоны горения, является нелинейная зависимость скорости разветвления и, соответственно, скорости горения от температуры, то возникновение предела распространения пламени при увеличении содержания активной добавки обусловлено гибелью активных центров в реакции с ингибитором, приводящей к снижению температуры горения. Наличие положительной обратной связи между скоростью горения и количеством гибнущих активных центров в реакции с ингибитором позволяет достигнуть предела распространения при небольшом содержании ингибитора в смеси. Хорошо известно, что верхний концентрационный предел распространения пламени в смеси водорода с воздухом, составляющий 75% H_2 [22], наблюдается и при центральном поджиге, т. е. когда сферический фронт пламени не касается стенок реактора, а, значит, кондуктивные потери в стенку отсутствуют. Увеличение мощности инициирующего импульса не влияет на значение концентрации водорода на верхнем пределе [37], который поэтому есть предел по распространению, но не по зажиганию. Если также исключить из рассмотрения потери тепла излучением (известно, что реакция окисления водорода не сопровождается интенсивным излучением [22]), то можно предположить согласно §1, что причиной этого предела является гибель активных центров в предпламенной зоне, ведущая к уменьшению температуры горения.

Целью настоящего параграфа является приближенное аналитическое определение верхнего концентрационного предела распространения пламени водородо-воздушной и водородо-кислородной смесей на основе использования приближенного метода узкой реакционной зоны [7-9], учитывающего особенности разветвленно-цепного механизма реакции.

В § 1 было показано, что процесс гибели активного центра (атома H) на молекуле ингибитора оказывает качественно то же влияние на характеристики фронта пламени, что и рассмотренные выше тепловые потери. Получено соотношение, связывающее концентрацию ингибитора и окислителя на пределе (1.19) $F(\zeta)= \sqrt{1 + Z/M}\ \exp(\beta/\zeta) = 1$. В (1.19) величина β, обусловленная гибелью активных центров (атомов H) на молекулах ингибитора, равна $\beta = \lambda q k_5 O_{20} In_0 (3E + 4RT_b)/(N C_p^2 v^2 \rho^2 R T_b^2)$.

Поскольку при экспериментальных исследованиях верхний концентрационный предел по распространению пламени наблюдается, когда сферический фронт пламени не касается стенок реактора [22], т.е. тепловые потери в стенку отсутствуют. Можно предположить, что этот предел обусловлен гибелью активных центров в реакции, входящей в кинетический механизм окисления водорода, и приводящей к снижению температуры горения в зоне распространения пламени. В качестве такой реакции рассмотрим тримолекулярный обрыв цепей $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ в предпламенной зоне.

В предпламенной зоне реакция $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (в отличие от зоны пламени) начинает играть заметную роль, поскольку ее скорость слабо зависит от температуры благодаря фактическому отсутствию энергии активации (от 679 кал/моль [38] до – 383 кал/моль [39]). В реакции атомов H, приносимых диффузией из зоны реакции в зону прогрева, с O_2 образуются малоактивные радикалы HO_2 и выделяется ≈ 44 ккал/моль [19]. Очевидно, что гибель активного центра (атома H) в зоне прогрева не приведет к выделению энергии, соответствующей брутто тепловому эффекту Q. Таким образом, гибель атома H в реакции (k_6) приблизительно соответствует потере энергии q = (Q - 44) ккал/моль, которая бы выделилась, если бы осуществилась рекомбинация H + H + M. Малоактивные радикалы HO_2 реагируют далеко за зоной распространения и поэтому не оказывают влияние на скорость горения, однако при их гибели достигается термодинамическая температура, соответствующая исходному составу горючей смеси. В соответствии со сделанными нами предположениями скорость тепловых потерь в зоне прогрева составит $qk_6H(x)(O_2)_0(M)$.

Т.к. в случае узкой зоны реакции доля тепла, отводимого теплопотерями, остается малой по сравнению с количеством тепла, выделяемым в волне горения вплоть до достижения предела горения, то при вычислении $qk_6H(x)(O_2)_0(M)$ можно использовать распределение H(x), полученное в задаче (§1), не учитывающей гибель атома H в зоне прогрева: $H(x) \approx 2O_{20}\,(T(x) - T_0)/(T_b - T_0)$. Тогда система (II.1) при учете только потерь за счет реакции $H + O_2 + M$ (тепловыми потерями в стенку реактора, согласно сказанному выше, пренебрегаем) принимает вид:

$$
\begin{aligned}
&x < 0, \quad \lambda \frac{d^2T_a(x)}{dx^2} - v_f \rho C_p \frac{dT_a(x)}{dx} - 2qk_6 O_{20}{}^2 (M)(T_a(x) - T_0)) / N(T_b - T_0) = 0 \\
&x > 0, \quad \lambda \frac{d^2T_c(x)}{dx^2} - v_f \rho Cp \frac{dT_c(x)}{dx} = 0 \qquad \text{(III.3)} \\
&x = -\infty, T = T_0, x = +\infty, T = T_f, x = 0, T_a = T_c = T_f \\
&\lambda \frac{dT_a(x)}{dx} = Q[O_2]_0 v_f \rho, \quad \lambda \frac{dT_c(x)}{dx} = 0
\end{aligned}
$$

где N – число Авогадро. Нетрудно видеть, что первые уравнения систем (II.1) и (III.3) совпадут, если δ_a приравнять $2qk_6O_{20}{}^2(M)/N(T_b-T_0)$, а $\delta_c=0$. Следовательно, для определения разности $T_f - T_b$ в случае “химических” потерь можно воспользоваться готовым решением (1.14), в котором нужно заменить δ_a на $2qk_6O_{20}{}^2(M)/N(T_b-T_0)$, а δ_b приравнять нулю:

$$T_f - T_b = -2\lambda (T_b - T_o) q k_6 O_{20}^2 (M) / N (T_b - T_0) / C_p^2 v_f^2 \rho^2 \quad (3.1)$$

Заменяя v_f^2/v^2 на ζ, получаем уравнение, по виду совпадающее с уравнением (1.19):

$$F(\zeta) = \zeta \exp(\beta/\zeta) = 1 \quad (3.2)$$

в котором величина β, обусловленная реакцией $H + O_2 + M$, (атомов H), равна

$$\beta = 3 \lambda q k_6 O_{20}^2 (M) E / (N C_p^2 v^2 \rho^2 R T_b^2) \quad (3.3)$$

Следует отметить, что при увеличении содержания H_2 в смеси уменьшается содержание кислорода в смеси, и, соответственно, адиабатическая температура горения T_b, определяемая соотношением (1.1).

Решение уравнения (3.2) при подстановке в него значений определяющих параметров находили графическим способом. Если кривая $F(\zeta)$ пересекала горизонтальную прямую с ординатой, равной единице, то это означало, что уравнение (3.2) имеет решение и имеет место распространение пламени. Предел распространения пламени достигается, когда кривая $F(\zeta)$ коснется горизонтальной прямой с ординатой, равной единице.

Расчет значения концентрации воздуха на пределе распространения пламени смеси водорода с воздухом проводили с использованием следующих величин: $k_{11}=0.14.10^{-31} (T_b/T_o)^{-0.4}$ см ^{6}/молек^{2}с [33], $M = 750.10^{19}/T_b$ см $^{-3}$ (атмосферное давление), $\rho = 10^{-3}$ г/ см^3[31], $C_p = 2$ кал/г.град [31], $\lambda = 800.10^{-6}$ кал/ см.с.град [31,32], $k_2 = 0.30.10^{-9}\exp(-16760/RT)$ см^3/молек.с [17], $T_o = 300$K, $R = 2$ кал/моль.град, $O_{20} = 0.21.(1-f_{H2}).750.10^{19}/T_b$, где f_{H2} – мольная доля H_2 в смеси, $q = 70$ ккал/моль, $N = 6.10^{23}$ молек/моль. За значение D_H принимали усредненный коэффициент диффузии в смеси водород-воздух с $f_{H2} = 0.75$ ($D_H = 1$ см^2/с [31]). Нормальную скорость пламени v в отсутствие потерь, входящую в знаменатель уравнения (1.18), вычисляли по уравнению (1.11) для каждого из приведенных ниже значений T_b и затем эти величины (v и T_b) подставляли в уравнение (1.18). Адиабатические температуры горения рассчитывали независимо по алгоритму из [41], при этом значения T_b и соответствующие им значения v составили для $f_{H2}=0.85$ - 974K – 40 см/с, $f_{H2}=0.8$ - 1170K – 54 см/с, $f_{H2}=0.78$ - 1280K - 92 см/с, $f_{H2}=0.75$ - 1380K - 155 см/с.

Зависимости функции $F(\zeta)$ по уравнению (3.2) от ζ при значениях параметра β, вычисленных по уравнению (1.18) для различных содержаний водорода в смеси, представлены на Рис.3.1. Отметим, что значение параметра β увеличивается с увеличением содержания H_2 в смеси, что приводит к появлению предела распространения. Рассчитанное предельное значение скорости горения v_f – 54 см/с коррелирует с опытным значением ~ 50 см/с [42]. Концентрация воздуха на пределе распространения пламени составляет 20% в качественном согласии с опытным значением 25%.

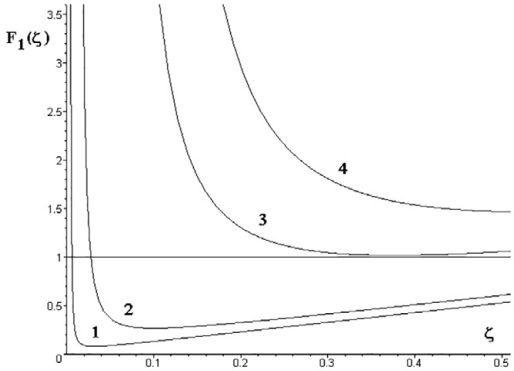


Рис.3.1. Зависимость $F_1(\zeta)$ от ζ по уравнению (3.2) для различных содержаний воздуха в горючей смеси: 1–0.25, 2– 0.22, 3– 0.2, 4 - 0.15.

Для проверки правильности предложенного нами подхода рассчитывали значения концентрации кислорода на пределе распространения пламени смеси водорода с кислородом. (Экспериментально определенное значение концентрации кислорода на пределе распространения пламени составляет 5% [22,37]). В этом случае при вычислении β были использованы следующие значения параметров: $\rho = 9.10^{-4}$ г/ см^3[31], $\lambda = 1000.10^{-6}$ кал/ см.с.град [31, 32], $O_{20} = (1\text{-}f_{H2}).750.10^{19}/T_b$, где f_{H2} – мольная доля H_2 в смеси. В качестве D_H принимали усредненный коэффициент диффузии в смеси водород-кислород с f_{H2} =0.95 (D_H = 1.2 см^2/с [31]). Значения остальных параметров не изменяли. Нормальную скорость пламени и адиабатические температуры горения рассчитывали также как и для смесей водород – воздух: скорость по формуле (1.11), а адиабатические температуры горения по алгоритму из [41]. Рассчитанные значения T_b и соответствующие ей значения v составили для f_{H2}=0.965 - 1071K – 45 см/с, f_{H2}=0.958 - 1168K – 59 см/с, f_{H2}=0.952 - 1275K - 107 см/с, f_{H2}=0.948 - 1385K - 169 см/с.

Зависимости функции $F(\zeta)$ по уравнению (3.2) от ζ при значениях параметра β, вычисленных по уравнению (1.18) для различных содержаний водорода в смеси, представлены на Рис.3.2. Из рисунка видно, что на пределе распространения пламени концентрация $[O_2]_o$ составляет ~4.5%, что хорошо совпадает с опытным значением 5% [22,37].

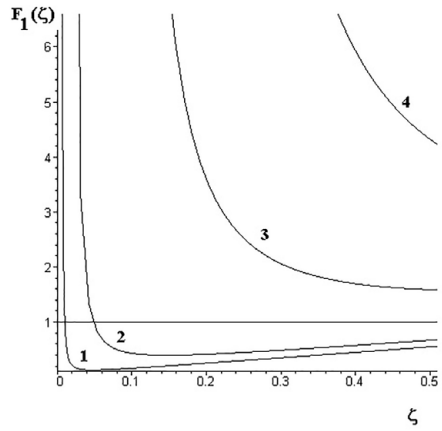


Рис.3.2. Зависимость $F_1(\zeta)$ от ζ по уравнению (3.2) для различных содержаний кислорода в горючей смеси: 1– 0.035, 2– 0.042, 3– 0.048, 4 - 0.052.

Причиной эффективного влияния “химических” потерь на процесс горения является тот факт, что даже на пределе горения необходимо уменьшить температуру горения на малую величину порядка одного характерного интервала:

$$T_b - T_f = \frac{RT_b^2}{E} \qquad (3.4)$$

Как следует из (3.4), при уменьшении T_b , т.е при уменьшении содержания воздуха в горючей смеси (для богатых смесей), разность $T_b - T_f$ на пределе распространения убывает по квадратичному закону. Т.к. при уменьшении T_b количество характерных интервалов RT_b^2/E в разности $T_b - T_0$ увеличивается, то уменьшается не только абсолютное, но и относительное количество тепла, которое надо отвести из системы на пределе горения. Физической причиной такого эффективного влияния “химических” потерь на процесс горения является наличие сильной положительной обратной связи между температурой в зоне распространения пламени, скоростью горения и величиной “химических” потерь.

Проведенный выше анализ показывает, что для существования пределов распространения пламени, не связанного с теплопотерями в окружающую среду, достаточно, чтобы кинетическая схема содержала активированную реакцию разветвления и две реакции тримолекулярного обрыва цепей с разным тепловым эффектом, не зависящих от температуры. Понимание этого факта позволит целенаправленно анализировать разветвленно-цепные процессы горения со сложным кинетическим механизмом (горение водорода на нижнем концентрационном пределе или процессы горения углеводородов) с целью выяснения стадий, ответственных за прекращение горения. Другим способом использования полученных результатов является формальное представление реальной кинетической схемы в виде одной активированной реакции разветвления и двух реакций тримолекулярного обрыва цепей. С использованием развитого выше подхода можно определить кинетические параметры реакции, ответственной за срыв горения, т.е выполняющей роль реакции $H + O_2 + M$ в богатых водородо –воздушных и водородо – кислородных смесях.

На основании проведенных расчетов можно высказать гипотезу о том, что для слабо светящихся пламен, реакция в которых протекает по разветвленно-цепному механизму, одной из причин существования пределов распространения пламени являются не кондуктивные и лучистые теплопотери, а особенности кинетического механизма самой реакции. Это приводит к возникновению положительной обратной связи между температурой в зоне распространения пламени, скоростью горения и величиной “химических” потерь.

Глава 2.
Распространение пламени при инициировании искровым разрядом

§ 4. Влияние инертных и активных добавок на закономерности инициирования и распространения ламинарных сферических пламен в стехиометрических смесях метана, пентана и водорода с воздухом при атмосферном давлении.

Теоретический анализ некоторых проблем теории горения был приведен выше для облегчения восприятия экспериментального материала по анализу процесса распространения сферических пламен методом цветной скоростной киносъемки.

Как известно, разветвленно-цепной механизм присущ подавляющему большинству процессов газофазного горения, в том числе и при высоких давлениях [1,2,8,9,22,43]. Это позволяет регулировать горение с использованием химических методов [1,2], селективно воздействуя на активные центры горения.

Измеряемая экспериментально видимая скорость фронта пламени (ФП) Vv горения углеводородов и водорода определяется взаимосвязанными факторами процесса горения – цепным и тепловым. Следует отметить, что реакция нелинейного разветвления цепей отсутствует в механизмах окисления углеводородов [22], поскольку нетепловое распространение пламени в этих реакциях не наблюдается. Поэтому стационарное распространение зоны химической реакции является следствием, прежде всего, экспоненциальной зависимости скорости брутто реакции от температуры [1.7-9].

Значение нормальной скорости распространения ФП Un, являющейся фундаментальной характеристикой процесса горения [7-9], можно получить из величины Vv с учетом степени расширения продуктов горения. В работе [10] для разветвленно-цепной реакции разработан метод узкой реакционной зоны и на его основе проведен анализ горения газовой смеси на примере окисления водорода. Влияние малых добавок химически активных примесей (ингибиторов) на величину Un с использованием модели узкой зоны [10] и учета разветвленно-цепного характера окисления водорода анализировали в § 1-3. Анализ показал, что присутствие ингибирующей добавки в горючей смеси обеспечивает уменьшение скорости пламени, понижение температуры горения и смещение пределов распространения пламени. Это смещение определяется возникновением положительной обратной связи между скоростью фронта и количеством активных центров горения, гибнущих в реакции с ингибитором.

Динамика формирования стационарного ФП при искровом зажигании горючей углеводородной смеси привлекает постоянный интерес исследователей[1,22,43]. Он во многом определяется преодолением трудностей экспериментального изучения процесса зажигания, связанных с тем, что

стационарный ФП возникает за малый промежуток времени после момента инициирования.

Целью данной работы является экспериментальное изучение динамики формирования и распространения стационарного сферического фронта газового пламени при атмосферном давлении с использованием скоростной цветной киносъемки.

Следует отметить, что зона интенсивного свечения ФП и зона максимального изменения плотности газа, фиксируемая в проходящем свете (теневой метод [22]), как правило, разнесены в пространстве. Это разнесение наиболее ярко проявляется на начальной стадии процесса искрового зажигания, поэтому теневой метод не всегда удобно применять для регистрации процесса формирования стационарного ФП. При этом цветная киносъемка дает возможность регистрировать интенсивность излучения с бóльшей чувствительностью, чем теневой метод, когда регистрируется только область резкого изменения плотности газа в волне горения. Это позволяет изучать динамику изменения положения ФП в пространстве и во времени даже на стадии его формирования.

Методика проведения экспериментов

Опыты проводили со стехиометрическими смесями метана (CH_4) и н-пентана (C_5H_{12}) с воздухом, разбавленными добавками углекислого газа (CO_2) и аргона (Ar), при общем атмосферном давлении и начальной температуре To = 298К. Добавки CO_2 и Ar к смеси 9% CH_4 – 91% воздух составляли 5% – 11% для CO_2 и 15% – 30% для Ar, а к смеси 2.5% C_5H_{12} – 97.5% воздух составляли 10% – 20% для CO_2 и 15% – 30% для Ar. Влияние химически активной добавки на горение углеводородов исследовали, добавляя до 2% CCl_4 к стехиометрической смеси 90% (углеводород-воздух) + 10.5% CO_2. Использовали также смеси 40% H_2 + 60% воздух с добавкой (1 - 2%) C_3H_6 , а также 12.5% H_2 + 87.5% воздух и 10% H_2 + 90% воздух без этой добавки. Для визуализации водородного пламени в смесь добавляли 1 -2% четыреххлористого углерода (CCl_4). Отметим, что добавка менее 4 % CCl_4 для данной смеси является инертной и не проявляет заметного ингибирующего действия на горение водорода с воздухом [22].

Эксперименты проводились в реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съемными крышками и окном из оптического кварца на торце. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. В отдельных экспериментах с торцов в реактор вводили пустотелые вставки, благодаря которым реакционный объем принимал сферическую форму с радиусом 12 см, при этом электроды оказывались в центре реакционного объема.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. Заранее приготовленную в баллоне горючую смесь, содержащую добавки, напускали в реактор до атмосферного давления и затем проводили инициирование искрой. Регистрацию воспламенения и распространения ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1

Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку. Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторе также контролировали образцовым вакуумметром. Газы CH_4, O_2, CO_2, Ar, C_3H_6, а также жидкий CCl_4 (давление насыщенного пара 170 Торр) использовали марки ХЧ.

По начальным участкам кривых роста давления в процессе горения рассчитывали зависимость радиуса сферы R(t), наполненной продуктами сгорания, от времени [7]:

$$R(t)/R_0 = \left(1 - \frac{\left(P_b - P(t)\right)\left(P(t)/Po\right)^{-1/\gamma}}{P_b - P_o}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (4.1)$$

где R_0 – радиус реактора, P_b –максимальное давление, P_0 –начальное давление, P(t) – текущее давление газовой смеси, γ -показатель адиабаты (γ =1.2 1.4 [7,13]). Из зависимости R(t) от времени определяется нормальная скорость пламени Un = [dR(t)/dt]/ε_T. По величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси, рассчитывали также адиабатическую температуру горения T_b ((P_b-P_0)/P_b=(T_b-T_0)/T_b), где P_0 = 1 атм и T_0 = 300К. Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [1, 7]:

$$P_b / Po = 1 + \gamma\left(\varepsilon_T - 1\right) \qquad (4.2)$$

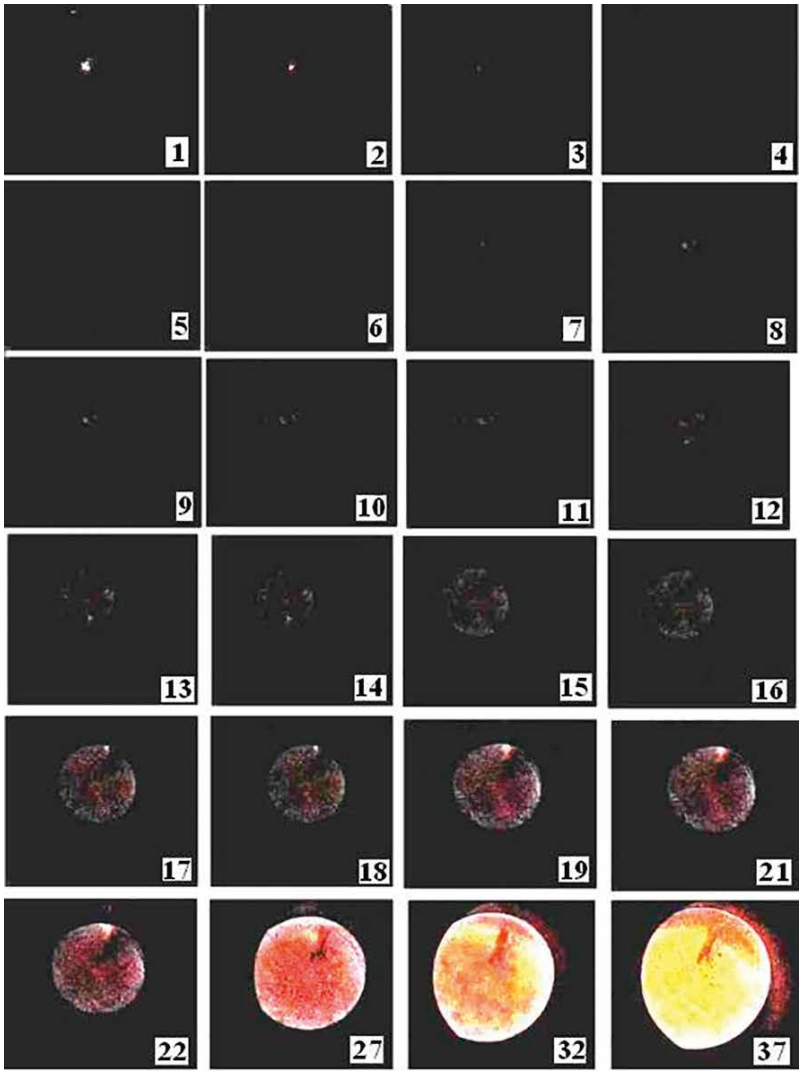
Величину нормальной скорости распространения *Un* определяли из соотношения $Un = Vv/\varepsilon_T$ [1,7]. Для смесей разных составов рассчитанные разогревы и значения нормальных скоростей распространения пламен приведены в Таблице.

Соотношения (4.1) и (4.2) использовали при расчете скоростей пламени методом начального участка (по изменению давления). Скорости пламени определяли также по изменению видимого радиуса сферического пламени.

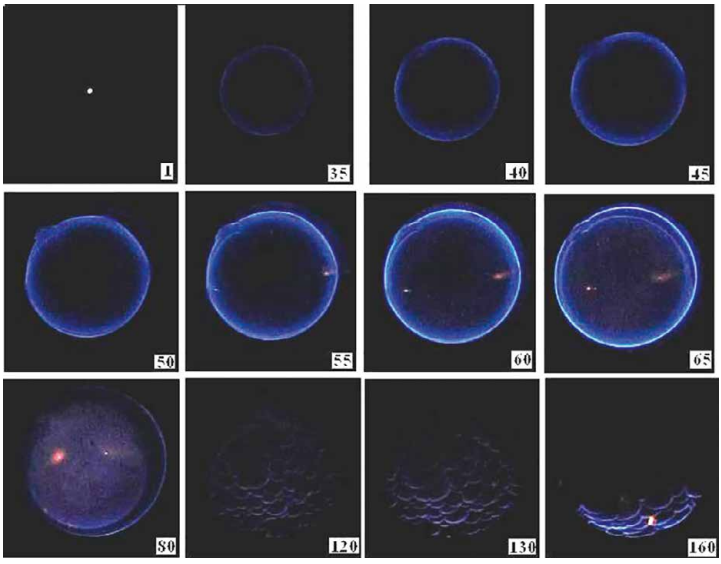
Результаты и обсуждение эксперимента

На Рис.4.1 приведена последовательность видеокадров, полученных при скоростной киносъемке с частотой кадров 600 $с^{-1}$ процесса возникновения и распространения сферических ФП для смесей $(CH_4$+воздух$)_{стех}$ +5% CO_2,$(C_5H_{12}$ +воздух$)_{стех}$ + 15% CO_2, при начальной температуре To = 298K и энергии искрового разряда Eo = 0.91 Дж. На Рис. 4.1в хорошо визуализируется сферический (голубой) ФП, обусловленный излучением электронно-возбужденных частиц CH (431 нм), CH_2O (470 нм) [44,45], опережающий высокотемпературную (оранжево-красную) область свечения продуктов горения. Из Рис.4.1 видно, что в разбавленных горючих смесях в процессе развития очага инициирования отчетливо регистрируется период задержки (например, кадры 2-6 Рис.4.1 а).

а



б



в

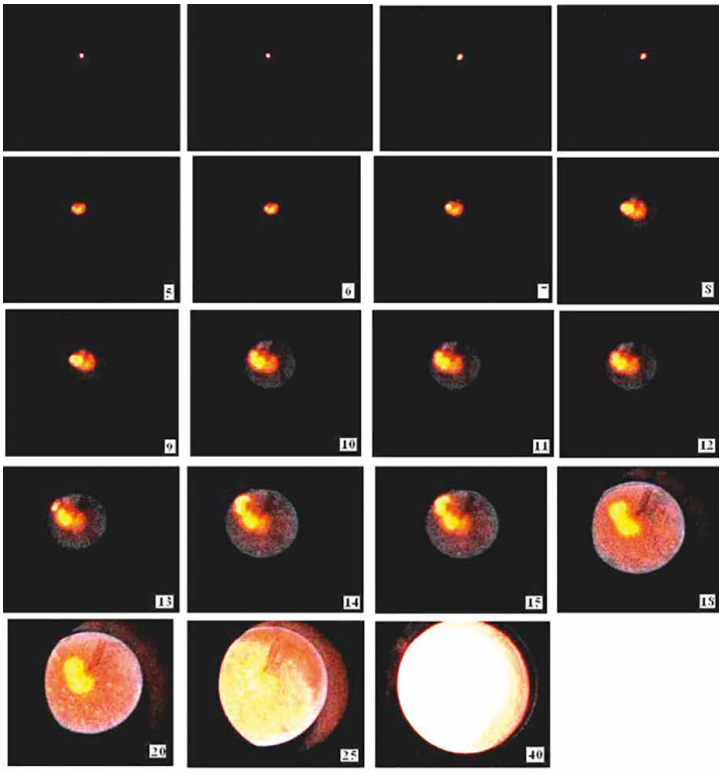


Рис.4.1. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров 600 $с^{-1}$. Цвет инвертирован. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.
а – $(CH_4$+воздух$)_{стех}$ + 5% CO_2, To = 298K, Eo = 0.91 Дж.
б – $(C_5H_{12}+O_2)_{стех}$ + 15% CO_2, To = 298K, Eo = 0.91 Дж.
в – $(CH_4$+воздух$)_{стех}$, To = 298K, Eo = 0.91 Дж

Укажем, что процесс выхода скорости распространения ФП в смесях водород-кислород-азот и водород – углеводород – кислород – азот на стационарное значение в зависимости от состава горючей смеси при 1 атм исследовали в работах [46, 47]. Авторы этих работ считали, что время формирования стационарного ФП зависит, прежде всего, от кривизны фронта пламени на начальной стадии горения. Однако, в работе [48] установлено, что вторичные очаги воспламенения, образующиеся в метано-воздушных пламенах, и имеющие совершенно другую кривизну, чем основной фронт пламени, не приводят к изменению скорости горения.

Из проведенных нами опытов была определена динамика увеличения видимого радиуса R очага, а затем и сферического ФП для различных составов смесей (Рис. 4.2).

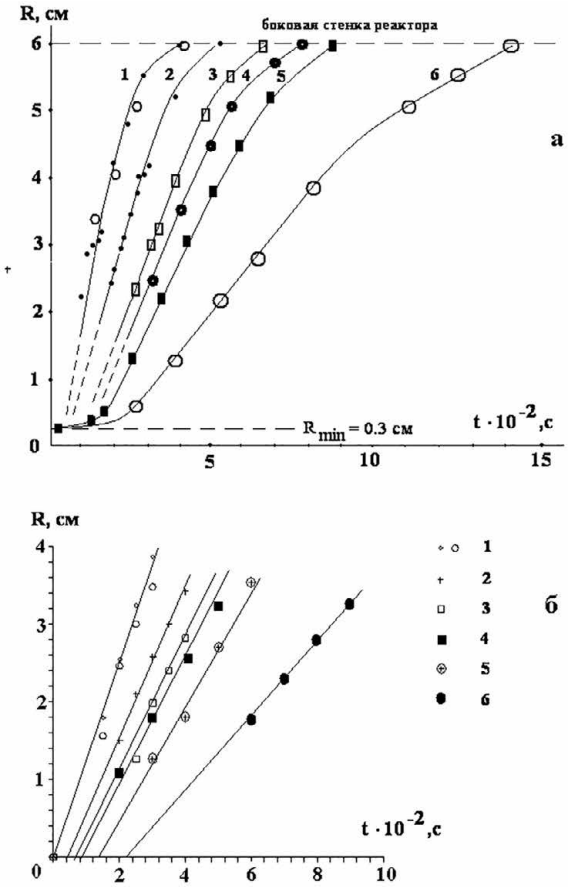


Рис.4.2. Динамика увеличения радиуса фронта ламинарного пламени в зависимости от состава горючей смеси (298К): 1 – $(CH_4$+воздух$)_{стех}$, 90%$(CH_4$+воздух$)_{стех}$ + 10% Ar; 2 –95%$(CH_4$+воздух$)_{стех}$ + 5% CO_2; 3 - 80%$(C_5H_{12}$+воздух$)_{стех}$ + 20% Ar; 4 –90%$(C_5H_{12}$+воздух$)_{стех}$ + 10%CO_2; 5 – 89.5%$(C_5H_{12}$+воздух$)_{стех}$ + 10%CO_2 + 0.5% CCl_4; 6 – 88%$(C_5H_{12}$+воздух$)_{стех}$ + 10%CO_2 + 2% CCl_4.

а – расчет по увеличению видимого радиуса фронта ламинарного пламени; б – расчет методом начального участка

Эти результаты были независимо получены как с помощью покадровой обработки результатов видеосъемки процесса горения (Рис. 4.2а), так и методом начального участка [7], по кривой роста давления с помощью соотношений (4.1-4.2) (Рис. 4.2б). По данным Рис. 4.2 можно определить время формирования устойчивого ФП - τ_f. Для Рис. 4.2а это момент выхода на линейную зависимость координаты фронта пламени от времени, а для Рис. 4.2б это пересечение зависимости координаты фронта пламени от времени с осью абсцисс. Как видно из рисунка, время возникновения стационарного ФП возрастает с увеличением степени разбавления горючей смеси и поэтому определяется не только кривизной ФП.

Экспериментальные зависимости общего давления в реакторе от времени для инициированного воспламенения стехиометрической смеси пентана с воздухом в присутствии 10% CO_2 приведены на Рис.4.3.

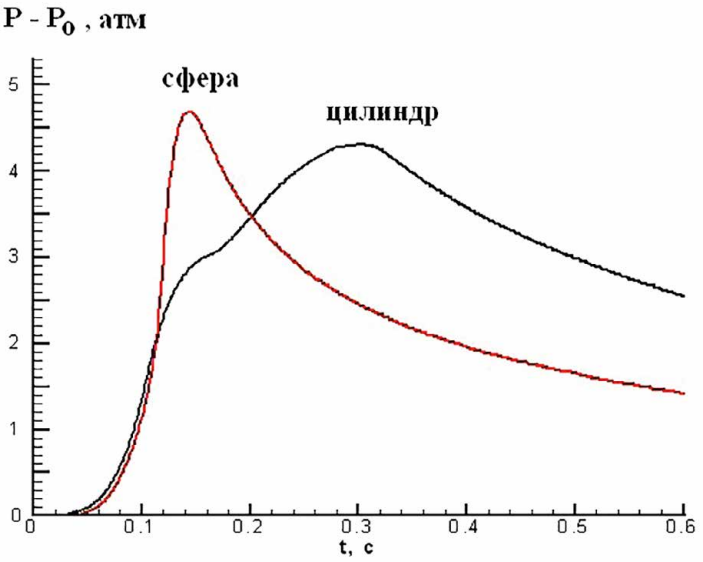


Рис.4.3. Сравнение осциллограмм, полученных в сферическом и сферически-цилиндрическом реакторах.
Смесь пентана с воздухом +10%CO_2. P_b = 5.68(ата) и 5.31 (ата).

Кривая без перегиба соответствует горению в сферическом реакционном объеме (в присутствии специальных вставок, см. экспериментальную часть), кривая с перегибом соответствует горению в цилиндрическом реакторе без вставок. Сравнение этих зависимостей показывает, что перегиб на кривой роста давления в цилиндрическом реакторе соответствует моменту касания пламенем боковой стенки цилиндрического реактора, после чего фронт пламени распространяется к торцам реактора. Следует также отметить, что максимальные давления, как для цилиндрического, так и для сферического реактора отличаются всего на 10%, что свидетельствует о незначительном влиянии теплопотерь на этапе распространения пламени к торцам цилиндрического реактора. Этот результат позволяет использовать

максимальное значение давления, полученное в опытах для цилиндрического реактора, при расчете нормальной скорости пламени по соотношениям (4.1-4.2).

Было обнаружено, что после касания пламенем боковых стенок реактора на фронте пламени возникают ячейки (см.например, кадр 120 Рис. 4.1 б). Как показали данные видеосъемки, характерный размер ячейки уменьшается с увеличением содержания разбавителя. На этапе распространения пламени к торцам цилиндрического реактора ячеистые структуры перемещаются вниз в направлении силы тяжести (см. Рис. 4.1 б). Считалось [7], что возникновение ячеистых пламен возможно в сильно нестехиометрических околопредельных смесях, при этом необходимым условием возникновения ячеистых структур была большая разность коэффициента диффузии, например, недостающего реагента, и коэффициента температуропроводности смеси. В соответствии с предложенным в [7] механизмом в стехиометрических смесях пламена с ячеистой структурой термодиффузионного происхождения возникать не должны.

Сказанное иллюстрирует Рис.4.4, на котором приведен результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 2% CCl_4, в нестехиометрической смеси 12.5%H_2 + 87.5% воздух при атмосферном давлении при скоростях съемки 300 кадров/с (Рис.4.4а) и 60 кадров/с (Рис.4.4б,в). Из Рис. 4.4а видно, что фронт пламени имеет по существу сферическую форму с возмущениями, амплитуда которых возрастает с увеличением радиуса пламени, при этом радиус такого пламени легко оценить из опытных данных. Видимая скорость пламени ***Vv***, определенная из Рис.4.4а по изменению видимого радиуса сферического пламени, составляет 1.5 м/с, при этом нормальная скорость ***Un*** из соотношения ***Un*** = ***Vv***/ε_T составляет 50 см/с с учетом того, что рассчитанное по формуле (4.2) значение ε_T =3. Отметим, что эти данные соответствуют таким моментам времени, когда фронт пламени не достиг боковых стенок реактора. Измеренная нами видимая скорость пламени ***Vv*** для нестехиометрической смеси 10.0%H_2 + 90.0% воздух составляет 43 см/с, при этом нормальная скорость ***Un*** составляет 21 см/с с учетом того, что для данной смеси ε_T =2. Эти значения нормальной скорости согласуются с величиной ***Un,*** известной из литературных данных [29,49], а также близки к результатам численного расчета ***Un***. полученным при использовании модели ламинарного пламени [50]. Последнее означает, что наблюдаемые во фронте пламени возмущения не оказывают существенного влияния на его скорость.

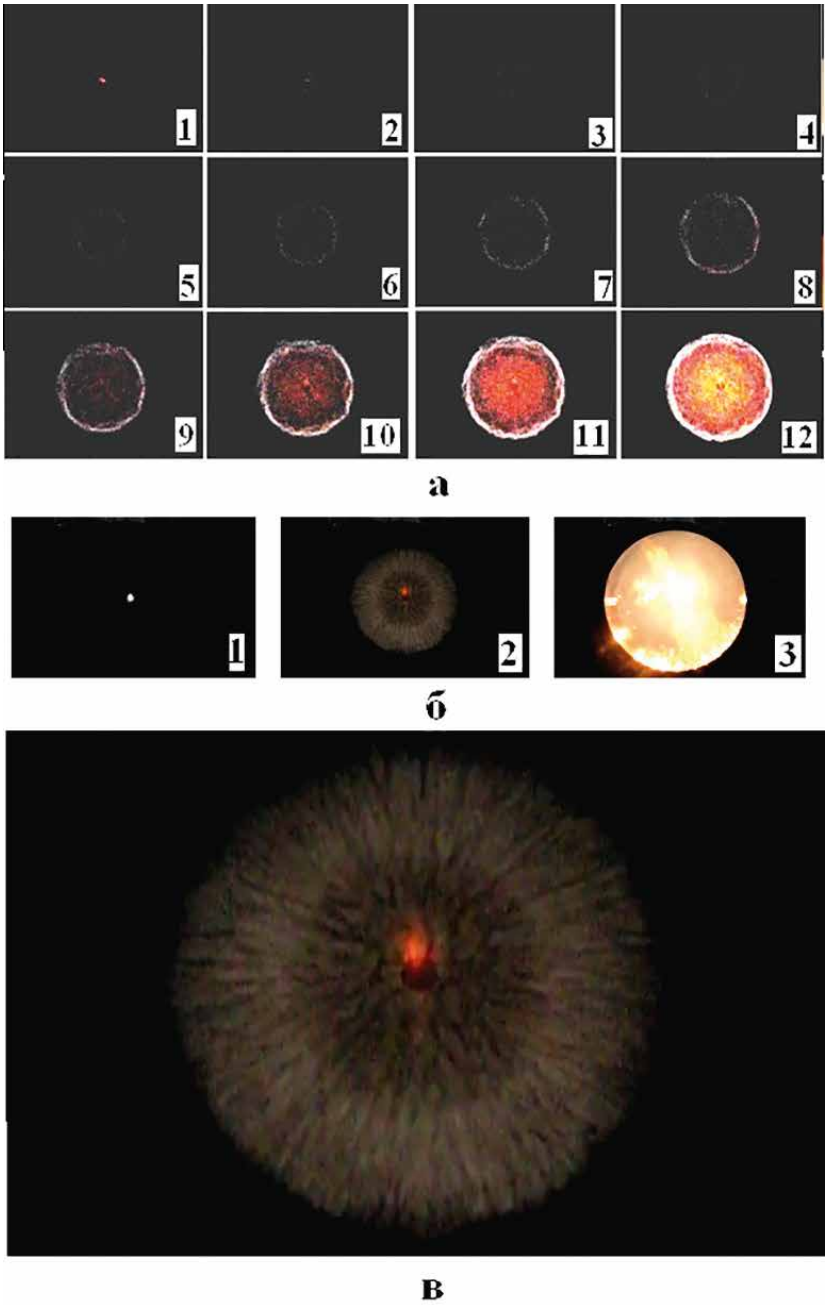


Рис.4.4. Результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 2% CCl_4, в смеси 12.5%H_2 + 87.5% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.
а) – скорость киносъемки 300 кадров/с;
б) – скорость киносъемки 60 кадров/с;
в) – увеличенный кадр 2 Рис. 4.4б.

Отметим, что при скорости киносъемки 60 кадров/с благодаря большему времени экспозиции удалось зарегистрировать структуру фронта пламени при инициировании смеси 12.5% H_2 + 87.5% воздуха (Рис. 4.4б, в). Из этих рисунков видно, что пламя имеет отчетливую ячеистую структуру. Из Рис. 4.4в (увеличенный кадр 2 рис. 4.4б) видно также, что фронт ячеистого пламени действительно имеет сферическую форму и распространяется симметрично. Можно предположить, что механизмы возникновения ячеистых пламен при горении разбавленных стехиометрических горючих смесей углеводородов и бедных горючих смесей водорода существенно различаются. Для выяснения механизма возникновения ячеистых пламен в стехиометрических смесях в следующем разделе проведены более детальные экспериментальные и теоретические исследования.

Из Рис. 4.2 (а,б) видно, что результаты измерения скоростей пламен методом начального участка (по изменению давления) и по изменению видимого радиуса сферического пламени находятся в хорошем согласии между собой, а также с литературными данными (нормальная скорость распространения пламени в стехиометрической метано-воздушной смеси, определенная методом начального участка, составляет 32 см/с, а по изменению видимого радиуса сферического пламени 28 см/с и по данным [22] - 35 см/с). Кроме того, оба метода независимо показывают, что в сильно разбавленных смесях постоянная скорость пламени достигается через определенный промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого ФП - τ_f. Из рис.4.2 видно, что чем ближе смесь к пределу инициированного воспламенения, тем больше величина τ_f. Обработка экспериментальных данных по изменению видимого радиуса сферического пламени для разбавленных смесей позволила также определить наименьший радиус очага горения, из которого может развиться стационарная волна горения [51-53]. Этот радиус оказался равным 0.3 см для обоих разбавителей: CO_2 и Ar (Рис.4.2а). Сравнение Рис. 4.2а и 4.2б показывает, что скоростная видеосъемка позволяет получить информацию о динамике развития очага горения.

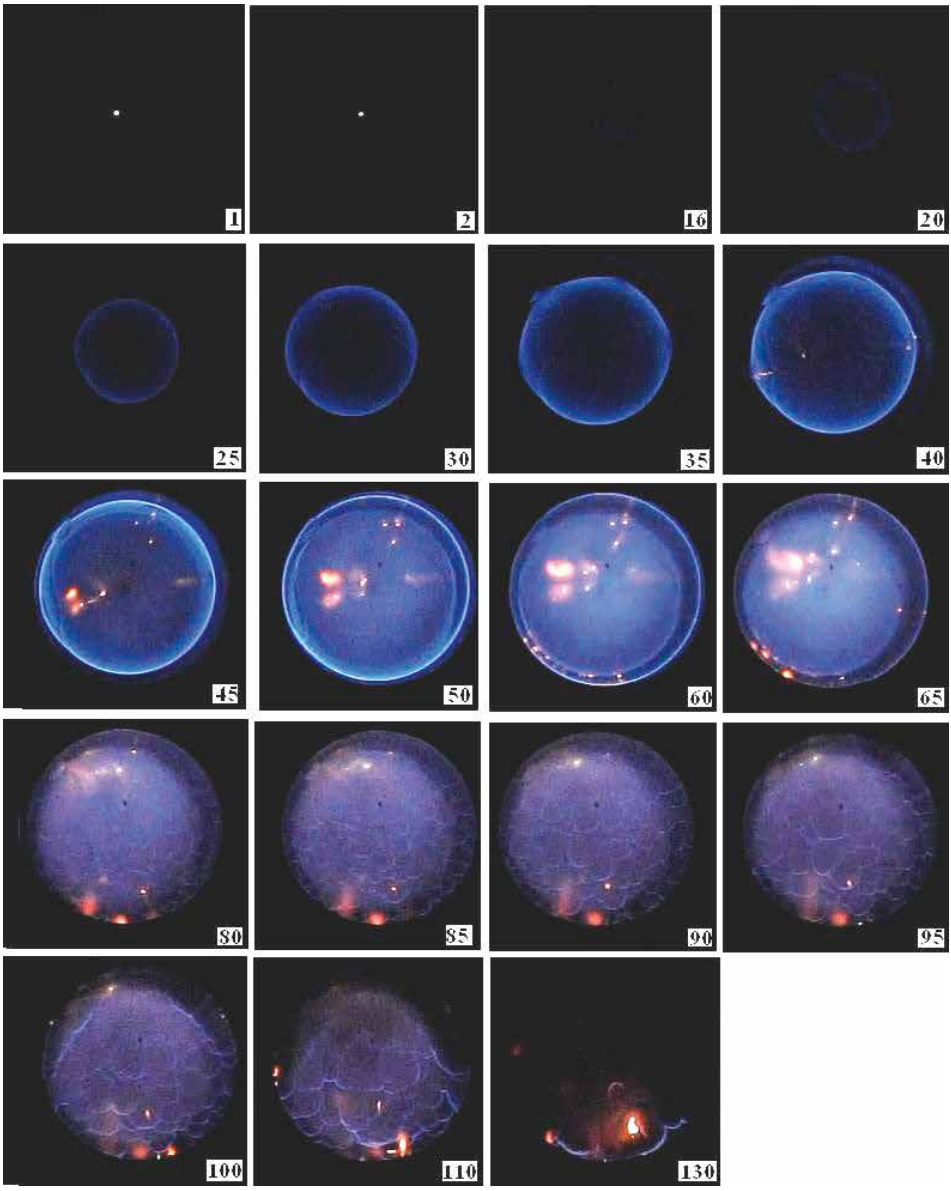
Было установлено, что предел распространения пламени по зажиганию достигается при меньшем содержании CO_2 чем Ar в смеси (например для стехиометрических смесей метан воздух предельное содержание добавки CO_2 составило 11.5%, а Ar - 35.0%). Этот факт можно объяснить тем, что CO_2 обладает как большей теплоемкостью, и поэтому добавки CO_2 эффективнее понижают температуру горения, так и большей эффективностью тримолекулярного обрыва носителей цепей процесса горения [22].

Было показано, что в непосредственной близости к пределу зажигания сильно разбавленной CO_2 или Ar горючей смеси для распространения волны горения требуется многократное последовательное инициирование искровым разрядом (с интервалом ~ 1-2 с между разрядами). Эти данные могут свидетельствовать о важной роли низкотемпературных реакций образования носителей цепей вблизи предела зажигания, т.е. о том, что в процессе инициирования часть энергии искрового разряда расходуется на эндотермические реакции образования долгоживущих активных промежуточных частиц (гидропероксидов, альдегидов и.т.д. [1,22]). Накопление этих частиц способствует зажиганию, поскольку они при повышенной тем-

пературе быстро распадаются или окисляются с образованием носителей реакционных цепей - свободных атомов и радикалов [16,22]. Кроме того, такое многократное инициирование искровым разрядом ведет к повышению температуры в области, прилегающей к искровому разряду, что также должно облегчить условия инициирования.

Для понимания начальной стадии процесса воспламенения горючей смеси можно использовать результаты, полученные при решении задачи об очаговом тепловом взрыве. Задача о критических условиях очагового теплового взрыва, а также анализ нестационарной картины воспламенения очага разогрева для химической реакции нулевого порядка рассмотрены в работах [52, 53]. В соответствии с [52, 53] задача об очаговом воспламенении сводится к изучению динамики зоны реакции в условиях охлаждения очага инертной средой. С течением времени происходит охлаждение вещества у поверхности очага, граница зоны реакции перемещается к центру очага. Если к моменту времени, когда адиабатический период индукции еще продолжается, размер зоны реакции в очаге станет таким, что тепло не будет успевать отводиться, то очаг воспламенится. Таким образом, для воспламенения очага необходимо, чтобы за время адиабатического периода индукции размер зоны реакции не стал меньше критического. Последовательности кадров, приведенные, например, на Рис. 4.1 а, в, позволяют сделать вывод, что эта модель качественно описывает эволюцию очага. Однако, описанная модель не учитывает особенностей химического механизма процесса, например, сильного влияния малых химически активных добавок на критический размер очага воспламенения.

На Рис.4.5а приведен результат скоростной киносъемки формирования устойчивого фронта пламени смеси пентана с воздухом в присутствии 10% CO_2. На Рис. 4.5б приведен результат скоростной киносъемки формирования устойчивого фронта пламени смеси пентана с воздухом в присутствии 10% CO_2 и 2% CCl_4 в качестве ингибируюшей добавки. Видно, что добавка CCl_4 приводит к значительному увеличению τ_f и соответственному уменьшению скорости пламени.


1
2
16
20
25
30
35
40
45
50
60
65
80
85
90
95
100
110
130

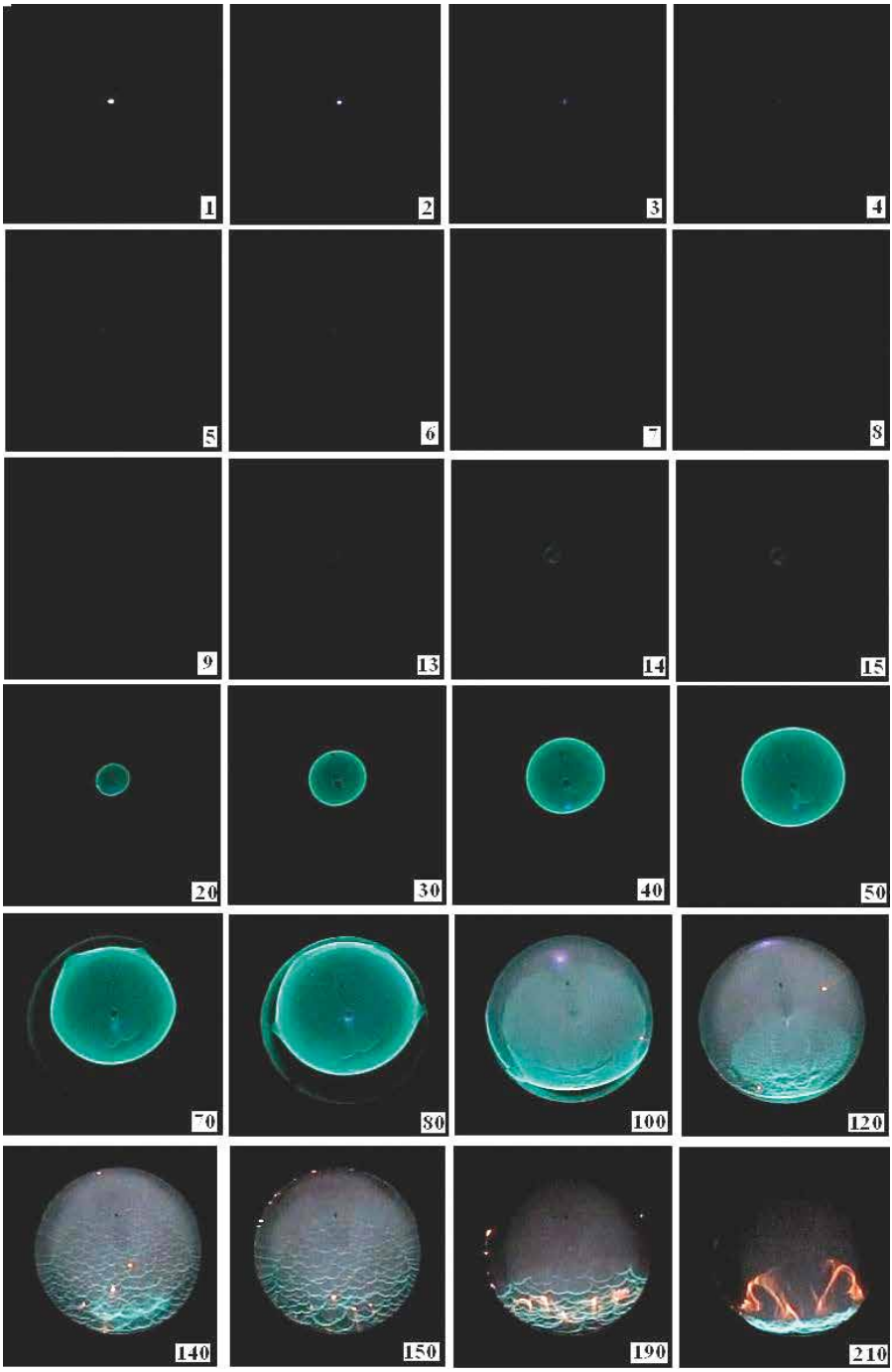


Рис.4.5. Результат скоростной киносъемки формирования устойчивого фронта пламени смеси пентана с воздухом. в присутствии а) 10.5% CO_2 и б) 10.5% CO_2 и 2% CCl_4. Скорость съемки 600 кадров/с. Цвет инвертирован. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.

Сильное влияние малой химической добавки (пропилена, C_3H_6) на τ_f было обнаружено при горении водорода в воздухе. На Рис.4.6 (а-г) приведен результат скоростной киносъемки формирования устойчивого ФП в смеси 40%H_2 + 60%воздух, подсвеченного 2% CCl_4, при атмосферном давлении в присутствии 1, 1.5 и 2% пропилена (C_3H_6).

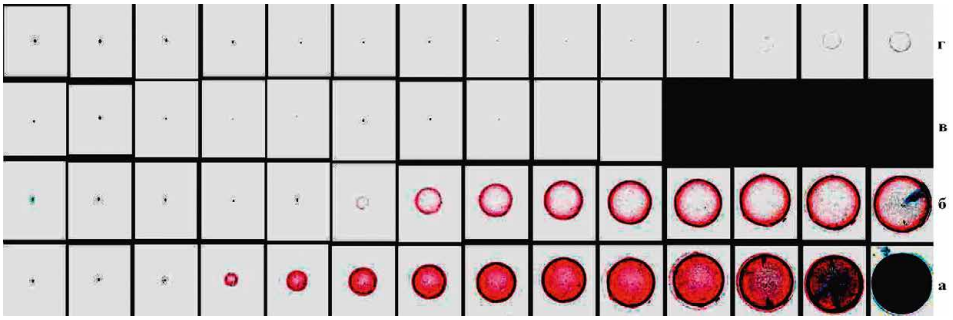


Рис.4.6. Последовательные кадры киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени в смеси H_2 – воздух при атмосферном давлении в присутствии пропилена. Фронт водородного пламени подсвечен добавкой 2% CCl4. Скорость съемки 1200 кадров/с. Цвет инвертирован.
а) - 1% пропилена, 1–е инициирование искровым разрядом,
б) –1.5% пропилена, 1–е инициирование искровым разрядом,
в) –2% пропилена, 3 –е инициирование искровым разрядом,
г) – 2% пропилена, 6 –е инициирование искровым разрядом.

Укажем, что для той же смеси, но без добавки C_3H_6, ФП достигает верхнего края оптического окна уже на 3-м – 4-м кадрах после искрового поджига при скорости видеосъемки 1200 кадров/с, т.е. малая добавка пропилена (1-2%) приводит к значительному уменьшению скорости пламени. Добавка же 2 % CCl_4 в этих условиях является инертной и не проявляет заметного ингибирующего действия на горение стехиометрической смеси водорода с воздухом в согласии с результатами [24]. Отметим, что возникновение водородо-воздушного пламени в присутствии 2% пропилена наблюдалось не сразу, а после 6-кратного инициирования искровым разрядом этой смеси (Рис.4.6а). Рис. 4.6б соответствует 3-кратному инициированию искровым разрядом. При этом первичный очаг горения образовался, но не привел к возникновению пламени. Из Рис. 4.6б видно также, что в условиях 3-кратного инициирования искровым разрядом предел по инициированию пламени наблюдается при размерах первичного очага горения много меньших радиуса реактора, когда фронт реакции не касается стенок реактора. В этих условиях тепловые потери в стенку отсутствуют. Следовательно, наблюдаемый предел по инициированию пламени обусловлен наличием активной химической добавки (ингибитора) в смеси.

Таким образом, данные, приведенные на Рис.4.5-4.6, указывают на то, что наблюдаемая на опыте эволюция очага горения окисления водорода и углеводородов при наличии химически активной добавки не может быть описана моделью, включающей только одну реакцию в форме закона Аррениуса. Об этом свидетельствует сильное влияние химически активной

добавки на время формирования ФП и наличие критических условий по инициированию. Следовательно, при теоретическом анализе задачи об очаговом воспламенении в случае газофазного горения нужно учитывать не только охлаждение очага инертной средой, но и потоки активных центров (атомов и радикалов) в непрореагировавший газ.

Таким образом, в § 4 получены количественные данные о времени формирования устойчивого фронта пламени в разбавленных водородо- и углеводородо-воздушных смесях. Обнаружены ячеистые пламена, возникающие в разбавленных стехиометрических смесях углеводород-воздух после касания фронтом пламени стенок цилиндрического реактора. Использованный в работе метод цветной скоростной киносъемки позволил установить, что при поджиге искровым разрядом вблизи предела инициирования горючей смеси образуется начальный очаг горения минимального размера, из которого развивается стационарная волна горения. Показано, что при разбавлении горючих смесей добавками CO_2 и Ar время формирования устойчивого ФП увеличивается, при этом воздействие добавок CO_2 на горение углеводородов сильнее, чем Ar. В разбавленных смесях вблизи предела по распространению пламени необходимо многократное инициирование для возникновения волны горения.

Таблица

Смесь	P_b-P_0 (ата)	P_b (ата)	Un см/с
9%CH_4 + 91%воздух	5.13	6.13	29
9%CH_4 + 91%воздух + 10% Ar	4.71	5.71	26.8
9%CH_4 + 91%воздух + 25% Ar	3.83	4.83	17.1
9%CH_4 + 91%воздух + 30% Ar	3.58	4.58	15.5

Смесь	P_b -P_0 (ата)	P_b (ата)	Un см/с
9%CH_4 + 91%воздух	5.06	6.06	28
9%CH_4 + 91%воздух + 5% CO_2	4.6	5.6	23.3
9%CH_4 + 91%воздух + 9% CO_2	4.06	5.06	19.1
9%CH_4 + 91%воздух + 11%CO_2	3.76	4.76	14

Смесь	P_b-P_0 (ата)	P_b (ата)	Un см/с
2.5%C_5H_{12} + 97.5%воздух + 20% Ar	5.84	6.84	17.5
2.5%C_5H_{12} + 97.5%воздух + 30% Ar	4.51	5.51	15.5
2.5%C_5H_{12} + 97.5%воздух + 10%CO_2	4.72	5.72	15.6
2.5%C_5H_{12} + 97.5%воздух + 15% CO_2	4.31	5.31	11.3

Смесь	P_b -P_0 (ата)	P_b (ата)	Un см/с
2.5%C_5H_{12}+97.5%воздух+10.5%CO_2+ 2%CCl_4	4.52	5.52	11
2.5%C_5H_{12} + 97.5%воздух + 10.5%+ 0.5%CCl_4	4.65	5.65	15

§ 5. Численное исследование влияния гетерогенной рекомбинации и гетерогенного инициирования на распространение пламени в водородо-воздушных смесях при атмосферном давлении

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d	расстояние между стенками плоского канала, см;
k_i	константа скорости химической реакции, $см^3$/ (молек.с);
t_0	характерный масштаб времени, с;
x_0 , y_0	характерные масштабы размера, см;
U_0	характерный масштаб скорости, см/с;
U	скорость пламени, см/с;
D_i	характерный масштаб скорости;
k_{1}^{0}	предэкспоненциальный множитель реакции (1);
Y_i	безразмерная концентрация i-го компонента;
K_p	безразмерная константа скорости реакции;
Cp	средневзвешенная теплоемкость при постоянном давлении, кал.$г^{-1}$$град^{-1}$;
T	температура, K;
M	количество частиц в 1 $см^3$ горючей смеси при атмосферном давлении, $см^{-3}$;
Q_p	тепловой эффект p-й элементарной реакции, ккал/моль;
L	безразмерное расстояние между центральной плоскостью канала и его поверхностью; f – безразмерная концентрация исходных компонентов (H_2, O_2) в смеси;
a_i, b_i, c_i	масштабный коэффициент i –й реакции;
τ - t/t_0	безразмерное время;
ξ – x/x_0	безразмерная координата длины;
η - y/y_0	безразмерная координата ширины;
ϖ	безразмерная скорость распространяющегося фронта пламени;
δ_i	безразмерный коэффициент диффузии;
δ_{av}	усредненный коэффициент диффузии.

ИНДЕКСЫ

i	– номер реагирующего компонента;
m,n	– индекс безразмерной концентрации реагентов: OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2;
p	– номер реакции;
P	– постоянное давление;
o (верхний)	– предэкспоненциальный множитель.

Высокая взрывоопасность водородо-воздушных смесей выражается, в частности, в том, что горение этих смесей способно перейти в детонацию в широком интервале концентраций водорода. Данные о влиянии скорости гибели активных центров горения на стенках реактора на процесс распространения пламени в водородо-воздушных смесях имеют большое значение при решении проблем обеспечения взрывобезопасности при транспортировке и хранении водорода.

Современные литературные расчетные данные по влиянию материала стенки на горение водорода при 1 атм приведены в [54, 55] для условий горелки. Вычисления показали, что на скорость реакции окисления оказывают влияние два противоположных фактора: каталитические свойства стенки, которые увеличивают скорость реакции, и рекомбинация на ней активных центров, что замедляет скорость реакции. Показано, что при давлении водородо-воздушной смеси равном 1 атм и температуре стенки 600К вклады этих двух процессов в зависимости от состава газовой смеси могут заметно различаться.

В данном параграфе описано численное исследование распространения стационарного ламинарного пламени в плоском канале.

Цель исследования состояла в выявлении влияния скорости гибели активных центров горения на стенках плоского канала (расстояние между стенками равно d) на скорость фронта пламени при атмосферном давлении и температуре стенки 300К для различных значений ширины канала и составов смеси. Также проведено численное исследование вклада поверхностной реакции инициирования цепей на закономерности распространения водородо-воздушного пламени.

Редуцированный кинетический механизм горения водорода при атмосферном давлении может быть представлен в следующем виде (например, [43]):

$H_2 + O_2 \rightarrow 2\,OH$ (0) $k_0 = 1.92.10^{14}\exp(-21890/T)$ см^3/ (молек.с) [56]

$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ (1) $k_1 = 4.63.10^{12}\exp(-2100/T)$ см^3 / (молек.с) [57]

$H + O_2 \rightarrow OH + O$ (2) $k_2 = 1.99.10^{14}\exp(-8460/T)$ см^3 / (молек.с) [58]

$O + H_2 \rightarrow OH + H$ (3) $k_3 = 1.88.10^{14}\exp(-6897/T)$ см^3 / (молек.с) [58]

$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (4) $k_4 = 6.47.10^{15}(T/298)^{-0.8}$ см^6 / (молек^2.с)[59]

$H + HO_2 \rightarrow 2\,OH$ 5) $k_5 = 1.69.10^{14}\exp(-440/T)$ см^3 / (молек.с) [60]

$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$ 6) $k_6 = 3.10^{13}\exp(-14400/T)$ см^3 / (молек.с) [61]

$OH + O \rightarrow H + O_2$ (7) $k_7 = 9.29.10^{12}$ см^3 / (молек.с) [60]

$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$ (8) $k_8 = 3.25.10^{13}$ см^3 / (молек.с) [62]

$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ (9) $k_9 = 2.89.10^{13}\exp(250/T)$ см^3 / (молек.с) [59]

$2\,HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (10) $k_{10} = 2.10^{12}$ см^3 / (молек.с) [61]

$H_2O_2 + M \rightarrow 2\,OH + M$ (11) $k_{11} = 1.3.10^{17}\exp(-22750/T)$ см^3 / (молек.с) [62]

$H + H + M \rightarrow H_2 + M$ (12) $k_{12} = 2.2.10^{15}$ см^6 / (молек^2.с) [59]

Как известно, стационарное распространение волны горения может рассматриваться без учета реакции зарождения цепей [7], что было учтено при записи кинетического механизма окисления водорода. Рассматривали плоскую двухмерную задачу. Характерные масштабы времени, длины и скорости процесса были выбраны следующим образом: $t_0 = 1/(k_1^0 [H_2]_0)$,

$x_0 = y_0 = (D_3/ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, $U_0 = x_0/t_0 = (D_3\ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$. Здесь $k_1^0 = 4.63.10^{12}$ – предэкспоненциальный множитель реакции (1), D_3 – коэффициент диффузии H_2). Безразмерные переменные и параметры были определены следующим образом: $\tau = t/t_0$, $\xi = x/x_0$, $\eta = y/y_0$, Y_i = [концентрация i-го компонента]/ $[H_2]_0$, K_p – безразмерная константа скорости реакции. Для бимолекулярной реакции $K_p = k_p/k_1^0$.где p соответствует номеру реакции ($p \neq 4,12$). Для тримолекулярной реакции $K_p = k_p[H_2]_0/k_1^0$, где p=4,12. Безразмерная скорость фронта пламени ϖ была определена следующим образом: $\varpi = U/(D_3 k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, здесь U соответствующая размерная величина, Безразмерные коэффициенты диффузии δ_0, δ_1, δ_2, δ_3 =1, δ_4, δ_5, δ_6 ($\delta_i = D_i/D_3$, i=0-6) в водородо-воздушной смеси относятся соответственно к OH, O, H, H_2,O_2, HO_2, H_2O_2.

Система диффузионно-кинетических уравнений в безразмерных переменных для приведенного выше механизма имеет вид:

$$\partial Y_0/\partial\tau = \delta_0\left(\partial^2 Y_0/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_0/\partial\eta^2\right) - K_1Y_0Y_3 + K_2Y_2Y_4 + K_3Y_1Y_3 + 2K_5Y_2Y_6 - K_7Y_0Y_1 + K_8Y_1Y_5 + K_{11}Y_6M$$

$$\partial Y_1/\partial\tau = \delta_1\left(\partial^2 Y_1/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_1/\partial\eta^2\right) + K_2Y_2Y_4 - K_3Y_1Y_3 - K_7Y_0Y_1 - K_8Y_1Y_5$$

$$\partial Y_2/\partial\tau = \delta_2\left(\partial^2 Y_2/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_2/\partial\eta^2\right) + K_1Y_0Y_3 - K_2Y_2Y_4 + K_3Y_1Y_1 - K_4Y_2Y_5M - K_5Y_2Y_6 + K_6Y_3Y_6 + K_7Y_0Y_1$$

$$\partial Y_3/\partial\tau = \left(\partial^2 Y_3/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_3/\partial\eta^2\right) - K_1Y_0Y_3 - K_3Y_1Y_3 - K_6Y_3Y_6 + K_{12}Y_2^2M \qquad \text{(I.5)}$$

$$\partial Y_5/\partial\tau = \delta_5\left(\partial^2 Y_5/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_5/\partial\eta^2\right) - K_2Y_2Y_4 - K_4Y_2Y_5M + K_7Y_0Y_1 + K_8Y_1Y_5 + K_9Y_0Y_6 + K_{10}Y_6^2$$

$$\partial Y_6/\partial\tau = \delta_6\left(\partial^2 Y_6/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_6/\partial\eta^2\right) + K_4Y_2Y_5M - K_5Y_2Y_6 + K_6Y_3Y_6 - K_8Y_1Y_5 - K_9Y_0Y_6 - K_{10}Y_6^2$$

$$\partial Y_7/\partial t = d_7(\partial^2 Y_7/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_7/\partial\eta^2) + K_6Y_3Y_6 + K_{10}Y_6^2 - K_{11}Y_7M$$

$$\partial T/\partial t = \delta_7(\partial^2 T/\partial\xi^2 + \partial^2 T/\partial\eta^2) + 1/(C_P\rho)\sum_p\sum_{m,n} Q_pK_pY_mY_n$$

Последнее уравнение системы (I.5) совместно с остальными позволяет рассчитать динамику изменения температуры в реагирующем газе. Здесь Ср – средневзвешенная теплоемкость при постоянном давлении 0.5 кал.г$^{-1}$град$^{-1}$ для составов смесей, близких к стехиометрическому и 0.2 кал/г.град для бедных смесей [31]; δ_7 – безразмерная температуропроводность смеси, считается, что $\delta_7 \approx \delta_3$ для составов смесей, близких к стехиометрическому, $\delta_7 \approx \delta_4$ для бедных смесей, Т – температура (К), ρ – плотность газовой смеси г.см$^{-3}$, M= 760.10^{19}/T см$^{-3}$. Тепловые эффекты элементарных реакций Q_p и коэффициенты диффузии были взяты из [63.64]. Индексы m,n при безразмерных концентрациях реагентов, которые меняются от 0 до 6, относятся соответственно к безразмерным концентрациям следующих реагентов: OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2. Индекс p при безразмерных константах скорости $K_p = k_p/k_1^0$ меняется от от 0 до 12, причем значение индекса соответствует номеру реакции в кинетическом механизме горения водорода.

Для пламени, распространяющегося справа налево, решения системы уравнений (I.5) удовлетворяют следующим граничным условиям:

$$\xi \to \pm\infty : Y_i(\xi,\eta) \to 0 (i \neq 3,4), T(\xi,\eta) \to 300K$$

$$\xi \to \infty : Y_3(\xi,\eta) \to f_{H2}, Y_4(\xi,\eta) \to f_{O2}; \xi \to +\infty : \partial Y_3(\xi,\eta)/\partial\xi \to 0, \partial Y_4(\xi,\eta)/\partial\xi \to 0$$

$$-\infty<\xi<+\infty: \quad Y_i(\xi,L) = 0\ ,\ (i\neq 3,4),\ \text{или}\ (\partial\, Y_i(\xi,\eta)/\partial\,\eta)_L = 0 \qquad \text{(II.5)}$$

$$-\infty<\xi<+\infty: \quad (\partial Y_i(\xi,\eta)/\partial\,\eta)_L = 0,\ (i=3,4);\ T(\xi,L) = 300K$$

где L – безразмерное расстояние между центральной плоскостью канала и его поверхностью, f – безразмерная концентрация исходных компонентов (H_2, O_2) в смеси. На центральной плоскости канала ($\eta = 0$) заданы условия симметрии.

При заданном в начальный момент времени распределении функций $Y_{3,4}$ и составе водородо-воздушной смеси их дальнейшая эволюция определяется системой (I.5) с граничными условиями (II.5). Распределение исходных компонентов в сечениях, параллельных центральной плоскости канала, аппроксимировали следующим образом $Y_3 = ½ - 1/\pi\ (\mathrm{arctg}(c_3\xi))$, $Y_4 = ½ - 1/\pi\ (\mathrm{arctg}(c_4\xi))$, где c_i (i=3,4) являются масштабными коэффициентами, которые находили из условия удовлетворения приведенных распределений начальным условиям. Начальные распределения концентраций атомов водорода и температуры задавали в следующем виде $Y_i = a_i \exp(-b_i(\xi+\eta)^2)$. Значения параметров a_i и b_i (i=2,7) характеризовали распределение атомов H и температуры в начальном инициирующем импульсе [65]. Например, для атомов H $0 \le a_2 < 1$, для температуры (i=7) a_7 варьировали в интервале 1000-2000, что соответствовало максимальной величине температуры в импульсе, равной 1000K – 2000K. Заданные таким образом начальные распределения имитировали инициирование локальным внешним источником [22]. Для численного решения использовалась конечно-разностная аппроксимация системы (I) на равномерной сетке декартовых координат. Двухшаговая неявная схема обеспечивала второй порядок аппроксимации системы (I) по пространственной и временной переменным [66]. В расчетах использовали 500 точек разбиения по координате η. Аппроксимация оператора Лапласа осуществлялась по схеме "крест". Также с точностью второго порядка аппроксимировали граничные условия на стенке и плоскости симметрии реактора, при этом частные производные по времени аппроксимировали односторонними разностями, обеспечивающими точность первого порядка. В расчетах использовали такие величины шагов по пространственной и временной координатам, которые не изменяли решение исходной задачи при дальнейшем уменьшении шага. Интегрирование выполнялось по явной схеме с использованием процедуры “предиктор-корректор”. Изменение распределения концентраций и температуры изображалось на экране дисплея, что позволяло контролировать расчетные параметры в течение счета и определять время его окончания в диалоговом режиме. В ходе интегрирования либо достигался режим распространения всех фронтов концентраций Y_i с одинаковой скоростью, либо процесс химического превращения затухал. Считалось, что режим бегущей волны достигался, когда среднее значение скорости не изменялось на расстоянии 100 характерных размеров фронта пламени, которое определяли, как расстояние на центральной плоскости канала, на котором безразмерная концентрация атомов водорода уменьшалась в e раз (e=2.71828...). При необходимости проводить длительные вычисления (вблизи пределов распространения пламени) использовали следую-

щую процедуру. Т.к. бегущая волна при используемых в расчетах значениях определяющих параметров занимала не более 50 узлов сетки, то при приближении волны к левой границе расчетной области, когда все изменения концентраций и температуры происходили в 100 левых узлах сетки (справа были только нулевые значения), значения Y_i из левой половины сетки переносили в правую половину и продолжали счет. Такой метод проведения расчетов был количественно проверен в [65].

Вычисленные профили реагентов и промежуточных веществ во фронте стационарного пламени 40% H_2 в водородо-воздушной смеси для граничных условий первого и второго рода приведены на Рис.5.1.

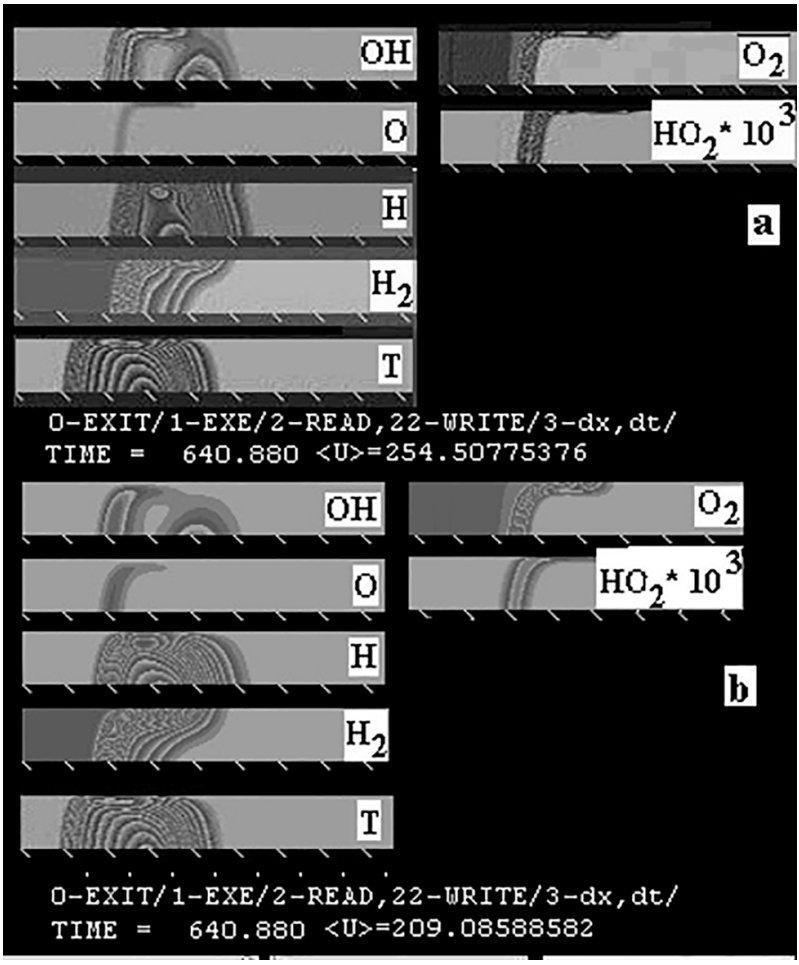


Рис.5.1. Вычисленные профили реагентов, промежуточных веществ и температуры в в стационарном фронте пламени смеси 40% водорода в воздухе для граничных условий второго (a) и первого (b) рода (ширина канала d = 1 см). Верх каждого кадра – стенка реакционного канала, низ – центральная плоскость реакционного канала. Фронт пламени двигается справа налево, P = 1 атм, температура стенки 300 K.

a) Потоки атомов H, O и радикалов OH, HO_2 на стенке равны нулю.

b) Концентрации атомов H, O и радикалов OH, HO_2 на стенке равны нулю.

На Рис.5.1 оттенок серого цвета определяет пространственное распределение концентраций Y_i, при этом границы между оттенками являются изоконцентрационными (для распределения температуры – изотермами), более темный цвет соответствует большему значению концентрации (температуры) в пределах изменения между изоконцентрационными линиями (изотермами). Промежуток между соседними изоконцентрационными (изотермическими) линиями соответствует изменению концентрации (температуры) на 30%. Как видно из Рис.5.1, профиль радикалов OH содержит два максимума. Отметим, что этот результат согласуется с расчетами, проведенными в [67] для богатых водородо-воздушных смесей. На каждом из приведенных двухмерных распределений верх "кадра" является стенкой канала, а низ "кадра" – центральной плоскостью.

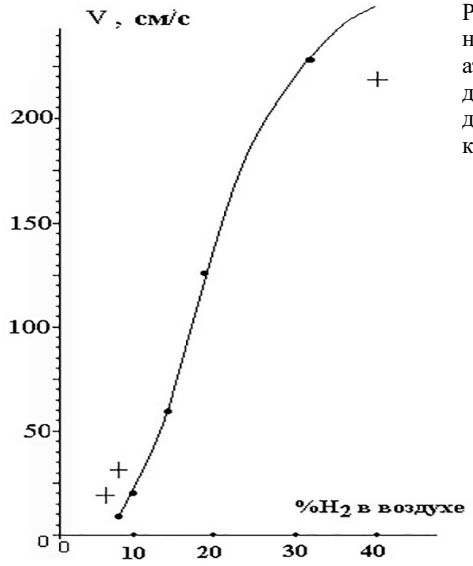


Рис.5.2. Скорости распространения ламинарного пламени водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении (точки соответствуют данным [22]) и рассчитанные в данной работе для граничных условий первого рода (крестики) при ширине канала 5 см

Использование граничных условий первого и второго рода позволило качественно установить влияние скорости гетерогенной гибели активных центров на скорость фронта пламени для различных значений ширины канала, а также для различных составов водородо-воздушных смесей. Отношение скорости стационарного пламени $V_{(flux=0)}$ над полностью инертной поверхностью ($(\partial Y_i(\xi,\eta)/\partial \eta)_L = 0$, $i \neq 3,4$, граничное условие второго рода) к скорости стационарного пламени $V_{(conc=0)}$ над поверхностью, реализующей диффузионную область обрыва ($Y_i(\xi,L) = 0$, $i \neq 3,4$, граничное условие первого рода) являлось мерой влияния свойств поверхности на скорость распространения фронта пламени. Вычисления показали (см. рис. 5.2), что принятый механизм окисления водорода можно считать достаточно корректным, поскольку вычисленные скорости пламени находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [16,22].

Вычисленные зависимости величин $V_{(flux=0)}/V_{(conc=0)}$ от концентрации H_2 водородо-воздушной смеси и ширины канала приведены на Рис. 5.3а.

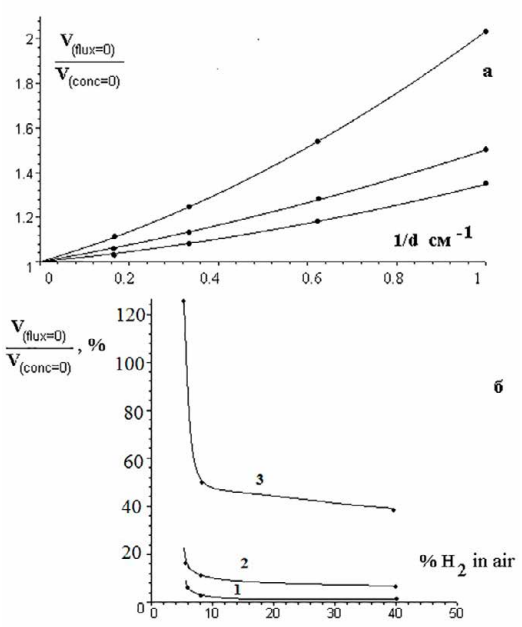


Рис.5.3 Вычисленные зависимости отношения скорости распространения ламинарного пламени для полностью инертной поверхности $V_{(flux=0)}$ к скорости, соответствующей диффузионной области обрыва цепей на стенке $V_{(conc=0)}$
а) От ширины реакционного канала. Концентрации H_2 в воздухе меняются сверху вниз следующим образом: 6% H_2, 8% H_2, 40% H_2. Кривые проведены методом наименьших квадратов.
б) от концентрации H_2 в воздухе по данным Рис. 5.2а для трех величин ширины реакционного канала 1 -10 см, 2 –5 см, 3 – 1 см. Кривые проведены методом наименьших квадратов.

Как видно из рисунка, влияние гетерогенной гибели активных центров на стенке при 1 атм увеличивается с уменьшением как содержания H_2 в смеси, так и ширины реакционного канала. Из Рис. 5.3б видно, что вычисленный нижний концентрационный предел составляет около 5% H_2, что находится в согласии с литературными данными [16,22] и также указывает на достаточность использованного набора реакций кинетической схемы окисления водорода. Из Рис. 5.3б также видно, что влияние гетерогенного обрыва проявляется наиболее сильно в непосредственной близости к нижнему концентрационному пределу; когда зависимость предела от содержания водорода в смеси является довольно резкой. Это означает, что огнегасящее устройство, состоящее из труб диаметром 1 см, обработанных изнутри веществом, эффективно обрывающим реакционные цепи (например, оксидом металла [68]), не будет эффективным, если содержание водорода в водородо-воздушной смеси превысит 6%. Использование более узких труб приведет к увеличению гидравлического сопротивления газовому потоку. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что использование малых химически активных добавок (ингибиторов) для предупреждения взрывов водородо-воздушных смесей является значительно более удобным методом [1,2], поскольку обеспечивает взрывобезопасность в более широком интервале концентраций водорода в горючих смесях.

В работе [69] было высказано утверждение о том, что объемное разветвление цепей в горении водорода не имеет места при атмосферном давлении. Поэтому представляло интерес проверить, может ли реакция поверхностного зарождения активных центров, обеспечить режим стационарного распространения пламени в отсутствие объемного разветвления цепей. Для выяснения этого вопроса с помощью численного моделирования изучалось

влияние скорости поверхностного зарождения активных центров в молекулярной реакции кислорода и водорода на скорость распространения пламени для богатых смесей. В наших расчетах величина потока атомов водорода в реакционный объем определялась выражением

$$-\infty<\xi<+\infty,\ \eta= L: \qquad (\partial Y_2(\xi,\eta)/\partial\ \eta)_L = K_0 Y_3(\xi,L) Y_4(\xi,L).$$

На Рис.5.4 показано изменение во времени скорости бегущей волны для различных условий процесса. Из Рис.5.4 видно, что влияние поверхностного инициирования на скорость стационарного пламени 40% H_2 в водородо-воздушной смеси имеет место (Рис.5.4, кривая 1), только если константа скорости поверхностного зарождения имеет значение, равное константе скорости гомогенного зарождения k_0, при 1800К. Иными словами, стенка должна обладать сильно выраженными каталитическими свойствами, чтобы ускорять распространение волны стационарного горения.

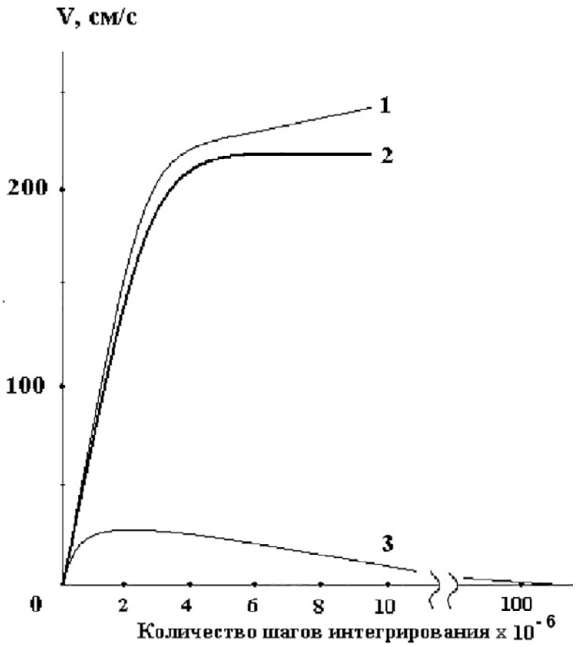


Рис.5.4. Зависимость расчетной величины скорости фронта горения по оси реактора от времени (количества шагов интегрирования по времени) для 40% H_2 в воздухе при различных значениях константы скорости поверхностного зарождения активных центров k_0 . Ширина реакционного канала составляет 1 см.
1. Константа скорости поверхностной реакции равна значению k_0 при 1800К;
2. Поверхностная реакция отсутствует;
3. Константа скорости поверхностной реакции равна значению k_0 при 1800К, объемное разветвление отсутствует.

Отсутствие объемного разветвления цепей при данных (см. кинетическую схему) константах скоростей элементарных реакций моделировали следующим образом. Считали, что при линейном разветвлении $H + O_2 \rightarrow OH + O$ количество свободных валентностей не изменяется и с этой целью реакции атомов кислорода, которые образуются в этой реакции, в дальнейших расчетах не учитывались. В этом предположении при тех же значениях других определяющих параметров существовало только тривиальное решение системы (I.5). Это означает, что в случае отсутствия объемного разветвления цепей для принятого механизма горения водорода скорость тепловыделения недостаточна для поддержания стационарного распространения пламени. Решение в виде бегущей волны не существует, даже если

использовать высокое значение константы скорости элементарной реакции зарождения цепей, соответствующее 1800К (Рис.5.4, кривая 3). Проведенные расчеты указывают на необходимость учета объемной реакции разветвления реакционных цепей для описания распространения пламени в водородо-воздушных смесях при давлениях, близких к атмосферному.

Для аналитического исследования распространения пламени при цепном механизме превращения обычно используется допущение о равенстве коэффициентов диффузии всех компонентов смеси. Поэтому возникает вопрос, какую погрешность в определение скорости горения вносит такое допущение. С целью ответа на этот вопрос нами были проведены расчеты по определению скорости горения при равенстве всех коэффициентов диффузии для граничных условий второго рода $((\partial Y_i(\xi,\eta)/\partial\,\eta)_L = 0, i\neq 3,4)$. Этот единый коэффициент диффузии δ_{av} и коэффициент температуропроводности принимались равными среднему арифметическому значению всех коэффициентов диффузии смеси.

Стехиометрическая смесь. Использование такого значения коэффициентов переноса приводит к уменьшению нормальной скорости распространения пламени лишь на 7%. Увеличение всех коэффициентов переноса на 40% (они остаются при этом равны друг другу) приводит к увеличению нормальной скорости пламени на 20%.

Смесь 40% водорода в воздухе. Использование такого значения коэффициентов переноса приводит к уменьшению нормальной скорости распространения пламени лишь на 2.2% по отношению к счету, который проводили в статье. Увеличение всех коэффициентов диффузии на 40% (они остаются при этом равны друг другу) приводит к увеличению нормальной скорости пламени на 21.5%.

Смесь 15% водорода в воздухе. Использование такого значения коэффициентов переноса приводит к уменьшению нормальной скорости распространения пламени лишь на 2.5% по отношению к счету, который проводили в статье. Увеличение всех коэффициентов диффузии на 40% (они остаются при этом равны друг другу) приводит к увеличению нормальной скорости пламени на 18%.

Наблюдается пропорциональность нормальной скорости горения корню квадратному из среднего значения коэффициентов переноса.

Проведенные расчеты показывают, что использование единого коэффициента переноса не оказывает существенного влияния на величину нормальной скорости распространения пламени.

Таким образом, в настоящем параграфе исследовано влияние свойств поверхности на структуру двухмерного пламени бедных и богатых смесей водорода с воздухом методом численного моделирования. Проведенные исследования позволили выявить параметрические области сильного влияния свойств материала поверхности на скорость распространения пламени. Установлено, что в отсутствие объемного разветвления цепей реакция гетерогенного зарождения не обеспечивает распространение пламени.

§ 6. Исследование особенностей инициированного горения бедных водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении методом скоростной киносъемки.

В предыдущем параграфе при двухмерном моделировании горения водорода пренебрегали конвекцией и силой тяжести. Однако, полученные скорости горения оказались близки к экспериментальным. Аналитическая теория ячеистого пламени, основанная на представлении пламени как плотной плоской структуры гексагонально упакованных шариков пламени (flame balls) [70], также дает хорошее согласие с опытом при удачном подборе параметров. Представляет интерес выяснить, насколько модели водородного пламени, не учитывающие конвективные потоки газа, пригодны для описания наблюдаемых на опыте скоростей пламен [64,70-72] по сравнению с моделями, учитывающими конвекцию [70]. В этом разделе проведен анализ двухмерной модели, в Разделе II будет рассмотрена трёхмерная модель.

Как известно, для практики очень важным является обеспечение стабильности распространения фронта горения. В этой связи особенный интерес представляет горение бедных водородо-воздушных смесей вблизи нижнего концентрационного предела. Для этих смесей характерна неоднородность фронта горения, обусловленная высоким коэффициентом диффузии молекулярного водорода и приводящая к возникновению ячеек пламени [70-72]. В [73] было показано, что в отсутствие силы тяжести также наблюдается неоднородность горения бедных смесей водорода с воздухом. Распространение ячеек пламени в бедных смесях водорода с воздухом изучали в узких трубах, при этом было установлено, что в направлении силы тяжести предел распространения в бедной смеси по горючему меньше, чем в обратном направлении [71], при этом имеет место недогорание горючего.

В связи со сказанным представляет интерес экспериментальное выявление областей концентрации бедных смесей, в которых определяющую роль играет как термодиффузионная неустойчивость фронта пламени, так и гидродинамическая неустойчивость пламени в поле силы тяжести. В настоящей работе для решения этого вопроса использовали метод цветной скоростной киносъемки. Поскольку температуры горения бедных смесей невысоки [73], использование теневого и шлирен методов для исследования горения таких смесей методически осложнено. Цветная киносъемка, в отличие от теневого метода, когда регистрируется только область резкого изменения плотности газа в волне горения, обладает большей чувствительностью, т.к. интенсивность излучения определяется наличием в пламени неравновесных концентраций активных частиц. Этот метод позволяет изучать динамику изменения положения зоны реакции в пространстве и во времени с большей точностью.

Из литературы известно, что компьютерный анализ полной системы трехмерных уравнений неразрывности, движения и энергии для сжимаемой ньютоновской среды (см., например, [74]), а также химической кинетики не всегда приводит к однозначному описанию газового горения. Например, результаты расчетов процессов турбулентного горения зависят от выбора мо-

дели турбулентности [74]. С другой стороны, использование аналитических выражений для средней скорости распространения бедных водородо-воздушных пламен на основе приближенного анализа структур из сферических ячеек пламени (“flame balls”) [70] базируется на ряде предположений, экспериментальная проверка которых затруднена. Поэтому в настоящей работе наряду с получением новых экспериментальных результатов по распространению пламен в бедных смесях осуществлено также численное моделирование горения бедных смесей с рассмотрением термодиффузионной неустойчивости фронта пламени и гидродинамической неустойчивости пламени в поле силы тяжести.

Целью настоящего параграфа являлось экспериментальное установление закономерностей инициированного горения бедных водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении методом цветной скоростной киносъемки, а также численное моделирование этого процесса. Отметим, что для упрощения описания конвективного движения газа в процессе горения использовали модель термической конвекции в приближении Буссинеска [75,76].

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со смесями 4% CCl_4 + 7.5 %H_2 + 88.5% воздух, 4% CCl_4 + 8% H_2 + 88% воздух и 4% CCl_4 + 11% H_2 + 85% воздух. 4% четыреххлористого углерода (CCl_4) добавляли в смесь для визуализации водородного пламени. Отметим, что добавка CCl_4 до 4% для бедных смесей является инертной и не проявляет ингибирующего действия на горение водорода с воздухом [22].

Эксперименты проводили в горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съемными крышками и окном из оптического кварца на торце диаметром 10 см. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм.

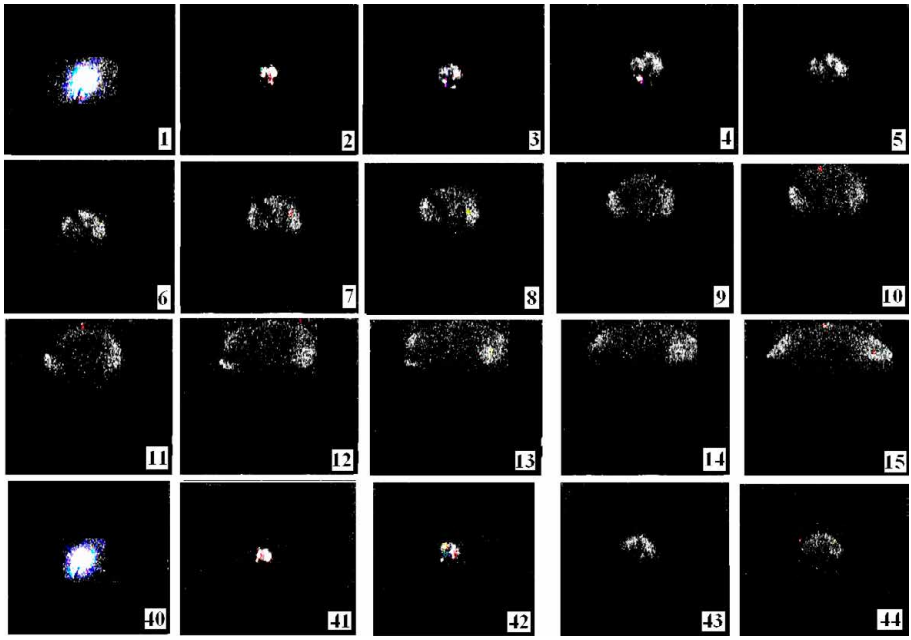
Эксперименты проводили в следующей последовательности. Горючую смесь составляли непосредственно в реакторе, при этом напускали сначала пары CCl_4, потом водород и воздух до атмосферного давления. Как было установлено в [77], для полноты перемешивания достаточно выдержать смесь в реакторе в течение 20 мин. Затем проводили инициирование искрой. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro со скоростью 60 кадров.c^{-1} с разрешением Full HD. Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку.

Перед каждым опытом реактор вакуумировали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Для высокой точности составления газовых смесей использовали образцовый вакуумметр (до 1 атм), газоразрядный манометр ВДГ-1 (до 100 Торр) и вакуумметр ВИТ-2 (до 10^{-2} Торр). Газ H_2, а также жидкий CCl_4 (давление насыщенного пара 170 Торр при 298 К) использовали марки ХЧ.

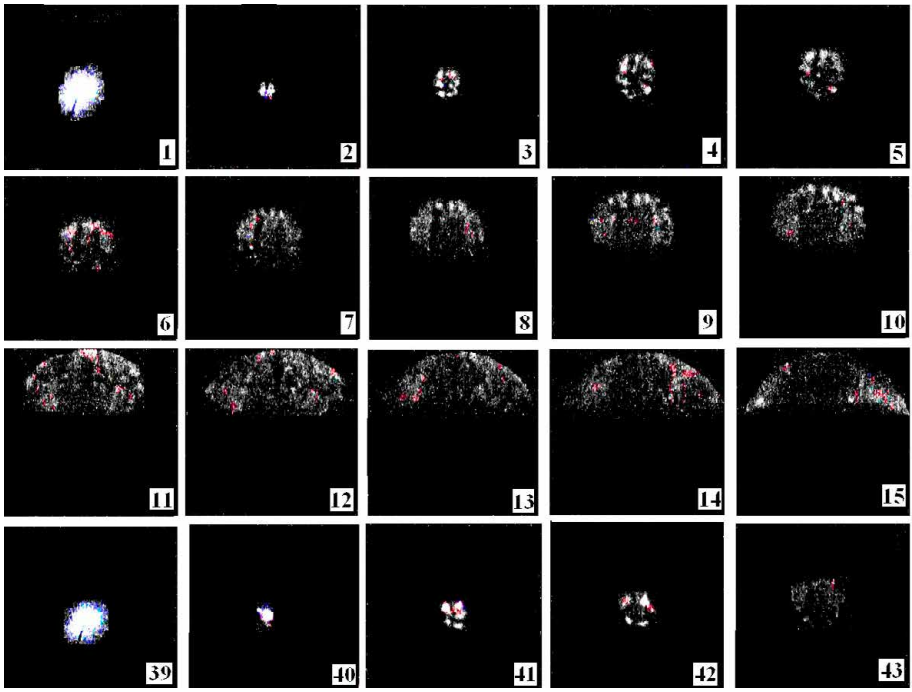
Результаты и обсуждение

На Рис.6.1 (а-в) представлены типичные результаты киносъемки (частота 60 кадров.с$^{-1}$) процесса формирования и распространения ячеистых пламен при центральном инициировании, для смесей 4% CCl_4 + 7.5 %H_2 + 88.5% воздух (а), 4% CCl_4 + 8% H_2 + 88% воздух (б) и 4% CCl_4 + 11% H_2 + 85% воздух (в) при начальной температуре To = 298K и энергии искрового разряда Eo = 1.5 Дж. Как видно из рисунка, хорошо визуализируются ячейки горения, представляющие собой светлые пятна. При киносъемке горения смесей (7.5% и 8% водорода в воздухе) наблюдалось движение фронта пламени к верхней части реактора (рис. 6.1 а,б). Для этих смесей на начальной стадии горения (кадры 1-5) фронт пламени имеет сферическую форму. Затем форма фронта пламени изменяется, и он приобретает форму полусферического сегмента, движущегося вверх (кадры 6-15). После прекращения свечения фронта пламени горение в такой смеси может быть инициировано еще раз том же месте искровым разрядом той же энергии (кадр 40 рис. 6.1а и кадр 39 Рис. 6.1 б).

а



б



в

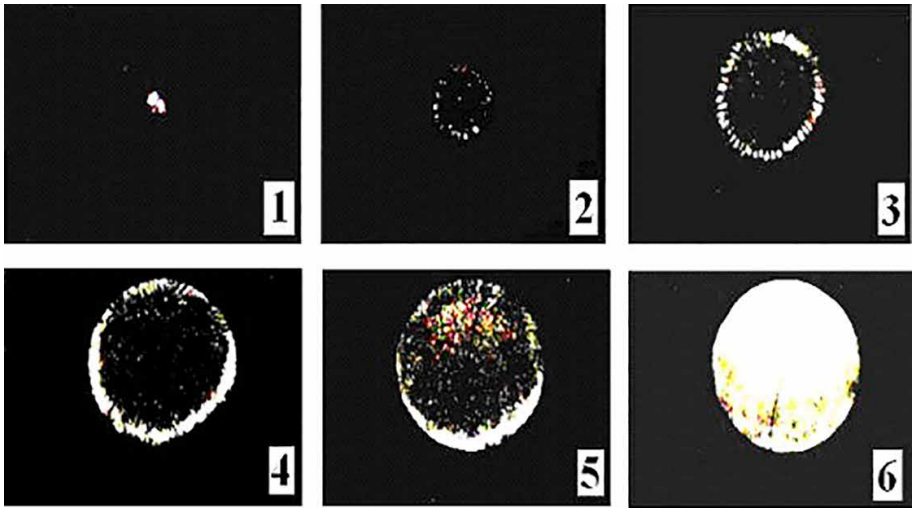


Рис.6.1. Киносъемка процесса распространения ячеистого фронта пламени с частотой кадров 60 $с^{-1}$. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.
а – 4% CCl_4 + 7.5%H_2 + 88.5% воздух, To = 298K, Eo = 1.5 Дж.
б – 4% CCl_4 + 8% H_2 + 88% воздух , To = 298K, Eo = 1.5 Дж.
в – 4% CCl_4 + 11% H_2 + 85% воздух , To = 298K, Eo = 1.5 Дж.

При повторном инициировании количество ячеек и скорость фронта горения приблизительно такие же, как и при первом воспламенении (кадр 41 - 44 рис. 6.1а и кадр 40-43 Рис. 6.1 б). Полученный результат указывает на необходимость учета возможности повторного воспламенения бедных водородо - воздушных смесей при разработке систем пожаробезопасности.

Было также установлено, что в наиболее богатой смеси (11% H_2 + 89% воздух) фронт ячеистого горения распространяется сферически симметрично (Рис.6.1в), причем приблизительно в 4 раза быстрее, чем для смесей, содержащих 7.5% и 8% водорода в воздухе (Рис.6.1а,б). Полученный результат дает основание полагать, что при концентрации водорода в воздухе более 10%, скорость пламени возрастает настолько, что конвективное движение среды практически не оказывает влияния на величину скорости пламени в разных направлениях. Отметим, что в смеси, горящей "сферически симметрично", повторное распространение фронта горения не наблюдается.

Наряду с экспериментальными исследованиями формирования и распространения ячеистых пламен при центральном инициировании бедных водородо - воздушных смесей проводили численное моделирование этого процесса. Рассматривали плоскую двумерную задачу. Для описания конвективного движения газа в процессе горения использовали модель термической конвекции в приближении Буссинеска [75,76]. Считали, что изменения плотности ρ вызываются изменениями температуры T (ρ_o – начальная плотность, β — коэффициент объёмного расширения среды):

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho \ , \qquad \delta\rho << \rho_0 \ , \qquad \delta\rho = -\rho_0 \cdot \beta \cdot T \tag{6.1}$$

В соответствии с приближением Буссинеска изменение плотности учитывается только в уравнениях движения и игнорируется в уравнении неразрывности. Тогда (после вычета гидростатического давления $p_0=\rho_0 gh$) двумерные уравнения движения и неразрывности в размерных переменных имеют вид (g = 980 см/с -ускорение свободного падения, u, v –компоненты скорости течения).

$$\rho\left(\frac{\partial \overline{\mathrm{V}}}{\partial t} + \vartheta\frac{\partial \overline{\mathrm{V}}}{\partial x} + \nu\frac{\partial \overline{\mathrm{V}}}{\partial y}\right) = -\ \overline{\nabla} p + e_y \beta g T \rho_0 + \eta\Delta\overline{\mathrm{V}}\,, \qquad \overline{\nabla}\cdot\overline{\mathrm{V}} = 0 \tag{6.2}$$

где $\overline{\mathrm{V}}$ = V(u,v) скорость среды, e_y – единичный вектор в вертикальном направлении.

Распределение температуры в газе описывается уравнением теплопроводности (χ - коэффициент температуропроводности, q – источники тепловыделения, поделенные на cρ)

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u\frac{\partial T}{\partial x} + v\frac{\partial T}{\partial y} = \chi\cdot\Delta T + \Sigma q_j \tag{6.3}$$

Распределения концентраций химических компонентов описываются соответствующими диффузионно-кинетическими уравнениями (D –коэффициент диффузии, W_{ij} – скорости реакций)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u\frac{\partial C_i}{\partial x} + v\frac{\partial C_i}{\partial y} = D_i \Delta C_i + \sum_{ij} W_{ij} \tag{6.4}$$

Индекс «i» соответствует выбранному номеру химического компонента, а индекс «j» выбранному номеру химической реакции.

Введем безразмерные переменные:

$$\xi = x/L_0,\ \varsigma = y/L_0,\ \tau = t/t_0,\ \vartheta = u/V_0,\ \nu = v/V_0,\ \theta = (T-T_0)/(T_c - T_0),\ \pi = p/P_0,\ Y_i = C_i/[H_2]_0 \tag{6.5}$$

где L_0, t_0, V_0, T_0, P_0 характерные масштабы длины, времени, скорости, температуры и давления, T_c – адиабатическая температура горения смеси заданного состава, T_0 – начальная температура. В безразмерных переменных система (6.2-6.4), примет вид:

$$\mathrm{Re}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \tau} + \vartheta\frac{\partial \overline{V}}{\partial \xi} + \nu\frac{\partial \overline{V}}{\partial \varsigma}\right) = -\overline{\nabla}\pi + e_y Ra\theta + \Delta\overline{V} \qquad \overline{\nabla}\cdot\overline{V} = 0 \tag{6.6}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \vartheta\frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \nu\frac{\partial \theta}{\partial \varsigma} = \frac{1}{Pe_T}\Delta\theta + \sum Q_i \tag{6.7}$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \vartheta\frac{\partial Y_i}{\partial \xi} + \nu\frac{\partial Y_i}{\partial \varsigma} = \frac{1}{Pe_i}\Delta Y_i + \sum_{ij} K_{ij} Y_{ij} \tag{6.8}$$

где использованы традиционные обозначения для критериев подобия Рэлея - Ra, Рейнольдса - Re и Пекле - $\mathrm{Pe_T}$, Pe_i.

$$\mathrm{Ra} = \frac{\rho_0 g\beta T_0 L_0^3}{\eta\chi} \qquad \mathrm{Re} = \frac{\rho_0 L_0 V_0}{\eta} \qquad \mathrm{Pe_T} = \frac{L_0 V_0}{\chi} \qquad \mathrm{Pe_i} = \frac{L_0 V_0}{D_i} \tag{9}$$

Вычисления проводили в декартовых координатах с использованием равномерной сетки (513x513 узлов). Конечно-разностная аппроксимация производных, входящих в уравнения (6.6-6.8), имела второй порядок точности. Расчет компонентов скорости, т. е. интегрирование уравнений (6.6), проводится в два этапа**,** подробное описание которых изложено в [78]. Сначала уравнения движения интегрируются без учета сил давления, и находится промежуточное поле скоростей, а затем, исходя из условия несжимаемости, находится потенциальная добавка к промежуточному полю скоростей, соответствующая действию градиента давления. Поле давления находится в результате решения эллиптической краевой задачи для уравнения (6.6), которое получается из условия несжимаемости в результате подстановки промежуточного поля скоростей [66]. После окончательного вычисления поля скоростей проводится численное интегрирование уравнений (6.7, 6.8), в результате которого находятся новые значения температуры и концентраций. На боковых границах расчетной области требовалось равенство нулю нормальных производных (условие зеркальной симметрии). Для решения эллиптической краевой задачи использовалась мультигридная методика [79]. Интегрирование параболических уравнений (7,8) осуществляли модифицированным попеременно треугольным методом [80], обеспечивающим второй порядок точности по временной и пространственным переменным.

Цель исследования состояла в установлении с помощью описанного метода возможности моделирования ячеистого режима горения, объяснении увеличения количества ячеек с ростом содержания H_2 в смеси, возможности вторичного инициирования ячеистого пламени в смеси, в которой уже произошло горение.

Редуцированный кинетический механизм горения водорода при атмосферном давлении представляли том же виде как в § 5.

Для представления кинетических уравнений в безразмерных переменных характерные масштабы времени, длины и скорости процесса были выбраны следующим образом: $t_0 = 1/(k_1^0[H_2]_0)$, $x_0 = y_0 = (D_3/ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, $V_0 = x_0/ t_0 = (D_3\ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, $\delta_4 = \chi/ D_3$, где $k_1^0 = 4.63.10^{12}$ – предэкспоненциальный множитель реакции (1 см. § 5), D_3 – коэффициент диффузии H_2. Безразмерные переменные и параметры приняли вид $\tau = t/t_0$, $\xi = x/x_0$, $\zeta = y/y_0$, Y_i = [концентрация i-го компонента]/ $[H_2]_0$. K_p – безразмерная константа скорости реакции, в выражении для K_p экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры принимает вид $\exp(-E/(\theta(T_c-T_0)+T_0))$. Для бимолекулярной реакции $K_p = k_p/ k_1^0$.где p соответствует номеру реакции ($p \neq 4,12$). Для тримолекулярной реакции $K_p = k_p[H_2]_0/ k_1^0$.где p=4,12. Безразмерные коэффициенты диффузии δ_0, δ_1, δ_2, δ_3, δ_5, δ_6, δ_7 ($\delta_i = D_i/D_3$, i=0-6) в водородо-воздушной смеси относятся соответственно к OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2.

Например, уравнение теплопроводности в безразмерных переменных для приведенного выше механизма имеет вид:

$$\partial\theta/\partial\tau + \vartheta\,\partial\theta/\partial\xi + \nu\partial\theta/\partial\zeta = \delta_4(\partial^2\theta/\partial\xi^2 + \partial^2\theta/\partial\zeta^2) + [H_2]_0/(C_P\rho(T_c - T_0))\sum_p \sum_{m,n} Q_p K_p Y_m Y_n$$

Здесь Ср - средневзвешенная теплоемкость при постоянном давлении 0.2 кал.г$^{-1}$град$^{-1}$ [31]; δ_7 безразмерная температуропроводность смеси, считается, что $\delta_7 \approx \delta_5$, ρ - плотность газовой смеси г.см$^{-3}$, $M = 760.10^{19}/T$, T – температура (K). Тепловые эффекты элементарных реакций Q_p и коэффициенты диффузии были взяты из [63,64].

Индексы m, n при безразмерных концентрациях реагентов, которые меняются от 0 до 6, относятся соответственно к безразмерным концентрациям следующих реагентов: OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2. Индекс p при безразмерных константах скорости $K_p = k_p/k_1^0$ меняется от 0 до 12, причем значение индекса соответствует номеру реакции в кинетическом механизме горения водорода.

Очаг инициирования задавали эллипсом с осями 20x30 узлов (Рис.6.2. а,б) в котором безразмерная концентрация атомов водорода и безразмерная температура полагались равными 0.4 ÷ 0.6. В участке расчетной области вне очага концентрации всех промежуточных продуктов полагали равными нулю, температуру равной начальной (300K), концентрацию водорода 6% и 8% в воздухе, содержание кислорода в котором составляло 21%. Таким образом, для процесса инициированного воспламенения решение системы уравнений (6-8) удовлетворяет следующим начальным условиям вне области инициирования:

$0 < \xi < L$, $0 < \zeta < L$ $\tau = 0$: $Y_i(0,\xi,\zeta) = 0$ ($i \neq 3,4$), $Y_3(0,\xi,\zeta) = f_{H2}$, $Y_4(0,\xi,\zeta) = f_{O2}$;

$T(0,\xi,\zeta) = 300K$

Граничные условия: $0< \xi < L$: $T(\tau ,\xi,0) = 300K$, $T(\tau ,\xi, L) = 300K$

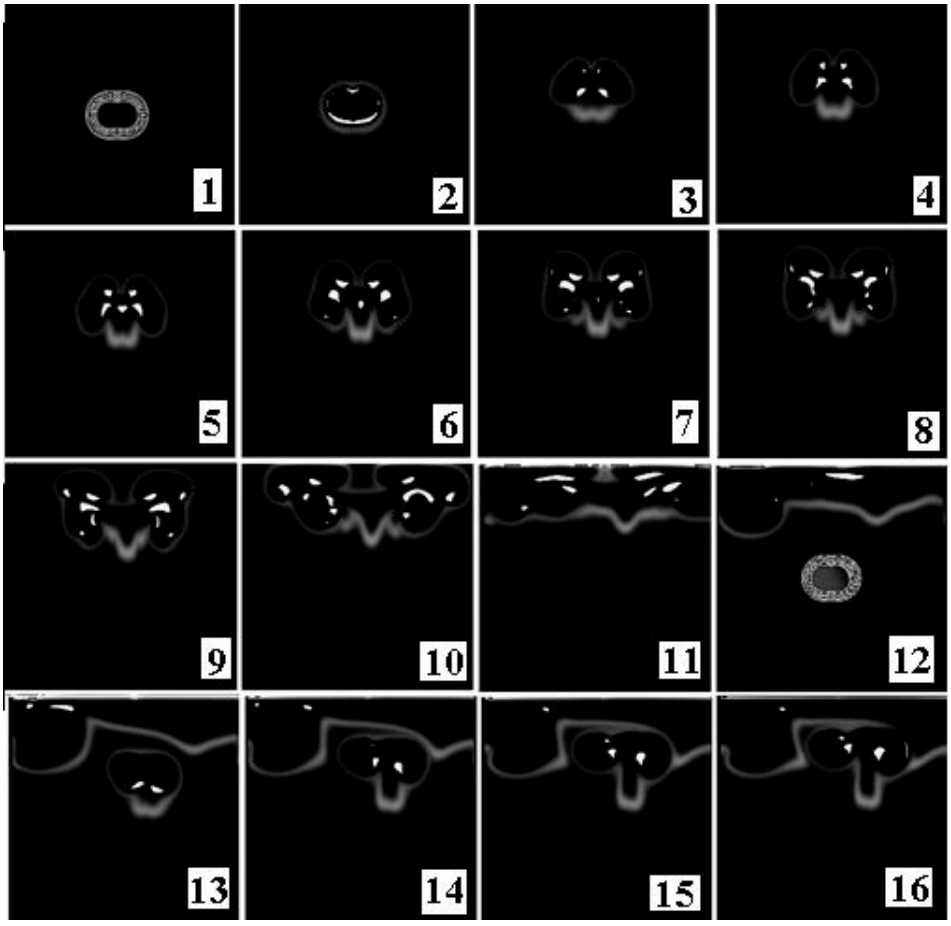
$0< \zeta < L$: $T(\tau ,0,\zeta) = 300K$, $T(\tau ,L, \zeta) = 300K$

Считалось, что на границе канала отсутствует гибель активных центров:

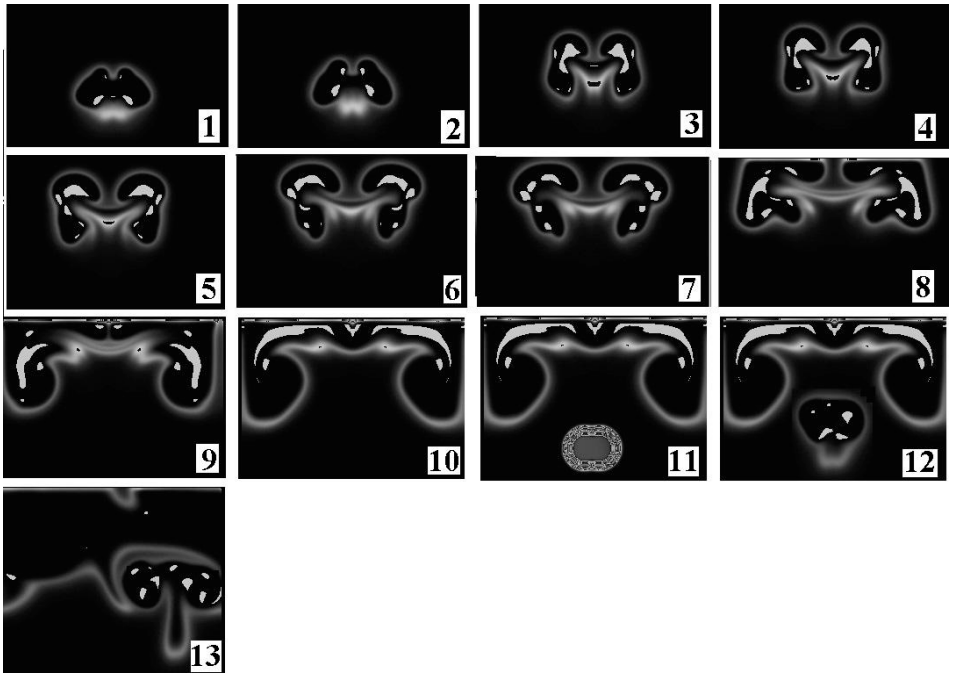
$((\partial Y_i(\tau,\xi,\zeta)/\partial \zeta)_L = 0$ $((\partial Y_i(\tau,\xi,\zeta)/\partial \xi)_L = 0$

где L – безразмерные длина и ширина канала, представляющее собой произведение числа шагов на шаг по пространству и соответствующее размерным величинам 5.9 см в наших условиях, f_{H2}, f_{O2} - содержания исходных реагентов в смеси.

Вычисленные профили атомов водорода во фронте ячеистых пламен в водородо-воздушной смеси для содержаний H_2 = 6% и 8% приведены на Рис.6.2а и Рис. 6.2б соответственно. Оттенок серого цвета на Рис.6.2 определяет пространственное распределение концентраций атомов водорода, более светлый цвет соответствует большему значению концентрации.



а



б

Рис.6.2. Расчет процесса распространения ячеистого фронта пламени

а) 6% H_2 + 94% воздух, To = 298K. Временной интервал между кадрами 1-11, 12-16 составляет ~ 0.04 с, между кадрами 8 и 9 – 0.5 с.

б) 8% H_2 + 92% воздух, To = 298K. Временной интервал между кадрами 1-10, 11-13 составляет ~ 0.01 с, между кадрами 10 и 11 – 0.5 с.

Отметим, что наилучшее совпадение с экспериментальными данными Рис. 6.1а и 6.1б по динамике развития фронта горения и количеству образовавшихся ячеек достигается при концентрации водорода в воздухе 4% и 6% соответственно. Укажем, что для приведенной кинетической схемы величина нижнего концентрационного предела распространения ламинарного пламени окисления водорода при атмосферном давлении составляет 5% [22]. Для описанной выше модели, в которой учитывалось влияние конвекции на процесс распространения пламени, величина нижнего концентрационного предела окисления водорода оказалась равной 2%, что находятся в качественном согласии с [71], где показано, что предел распространения пламени при движении пламени в направлении силы тяжести ниже, чем при движении пламени в обратном направлении. Из литературы [37] также известно, что величина нижнего предела может достигать 3% в зависимости от мощности инициирования и методики регистрации. Следует отметить, что использованная в настоящей работе модель не описывает сферически симметричный режим распространения фронта ячеистого горения для концентраций водорода в смеси > 10%. Данный результат указывает на ограничения применимости приближения Буссинеска для анализа распространения пламени в бедных смесях при увеличении содержания водорода.

Вместе с тем, из Рис.6.2 видно, что в расчете удалось осуществить качественное описание опытных закономерностей (Рис. 6.1а,б), а именно ячеистого режима горения, увеличения количества ячеек с ростом содержания H_2 для смесей с $[H_2] < 8\%$ и возможности вторичного инициирования ячеистого пламени в смеси, в которой уже происходило горение (кадр 12 рис. 6.2а и кадр 11 Рис. 6.2б). Возможность вторичного инициирования обусловлена тем, что движение фронта пламени и нагретых продуктов реакции к верхней части реактора приводит к обогащению водородом газа в нижней части реактора, в которой газовая смесь опять становится горючей. Сказанное иллюстрирует Рис.6.3, на котором представлен результат расчета концентрации H_2 в процессе распространения ячеистого фронта пламени, соответствующий “кадрам” 12-16 Рис.6.2 а.

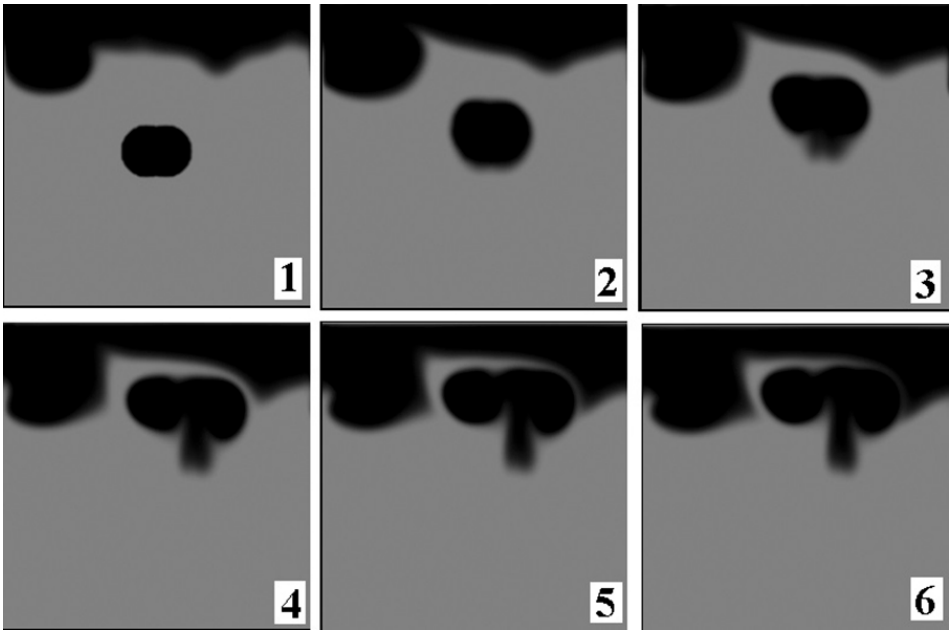


Рис.6.3. Расчет концентрации H_2 в процессе распространения ячеистого фронта пламени, соответствующий “кадрам” 12-16 Рис.6.2 б. 6% H_2 + 94% воздух, To = 298K.

Укажем, что полученные результаты расчетов находятся в качественном соответствии с выводами теории диффузионно-тепловой устойчивости пламен [7,8]. Так, если в расчетах положить все коэффициенты диффузии равными друг другу и коэффициенту температуропроводности (диффузионно-тепловая неустойчивость отсутствует), то наблюдается распространение гладкого пламени “вверх”, а не ячеистые режимы горения, приведенные на Рис.6.2 а,б.

В расчетах исследовали влияние природы наиболее быстро диффундирующей частицы на закономерности распространения бедных водородо-воздушных пламен. При этом в расчете положили коэффициент диффузии О равным коэффициенту диффузии атомов Н, и одновременно коэффициент

диффузии H положили равным коэффициенту диффузии радикалов OH, т.е. радикалы OH стали наиболее быстро диффундирующими частицами. Однако ни ячеистый характер пламени, ни скорость его распространения заметно не изменились. Это означает, что в рамках проведенного расчета закономерности распространения бедных водородных пламен не зависят от природы наиболее быстро диффундирующего промежуточного продукта, а определяются величиной коэффициента диффузии исходного компонента, находящегося в недостатке [7,8,71].

Таким образом, для описания возникновения ячеек “всплывающего” (при $H_2 < 10\%$) пламени в бедных водородо-воздушных смесях удовлетворительно приближение Буссинеска; для описания сферически-симметричного во всех направлениях режима как в условиях микрогравитации так и при $10\% < H_2 < 15\%$ в условиях силы тяжести, возможно следует привлекать уравнения Навье-Стокса для сжимаемой среды. Вместе с тем, как видно из § 5, скорость сферического фронта ячеистого пламени можно удовлетворительно оценить из решения двумерной задачи без учета конвекции, не усложняя программу учетом образования ячеек.

Представляет интерес выяснить пределы применимости моделей водородного пламени, не учитывающих конвекцию и сжимаемость среды, для вычисления наблюдаемых на опыте скоростей пламен. Сравним данные, имеющиеся в литературе по измерению и расчету скоростей горения бедных водородо-воздушных смесей с полученными нами данными. Большой набор литературных данных представлен в работе [70]. Используем также данные работы [29], в которой приведены результаты нескольких групп авторов. На Рис.6.4 приведено сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 K в зависимости от содержания горючего в смеси (equivalence ratio θ - доля горючего в смеси с воздухом: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$). На Рис.6.4 жирная кривая представляет результаты моделирования в рамках одномерной задачи [70], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению, полученному в [70], требующему оптимального подбора параметров для согласования с опытом. Точки на рисунке представляют собой данные экспериментальных исследований, цитированные в [70] (см.Fig.1 [70]), крестики – экспериментальные данные [81], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции (Fig.2, [50]), жирные кружки - данные двумерного расчета с учетом поля скоростей (Fig 3 и Fig.4 [82]), треугольники – экспериментальные данные в отсутствие силы тяжести [73]. Серым цветом выделена область, в которой находятся экспериментальные значения скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен из [29].

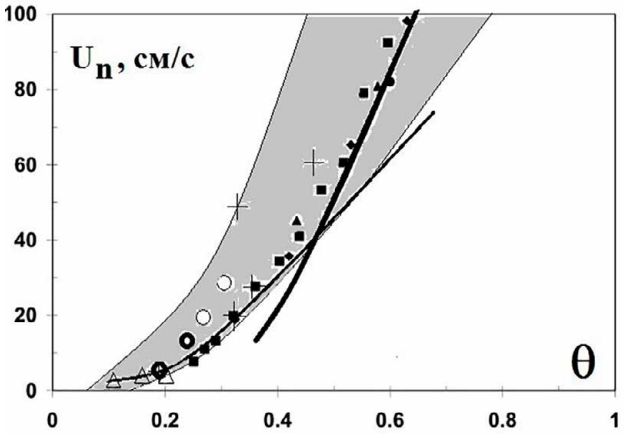


Рис.6.4. Сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси (equivalence ratio θ - доля горючего в смеси с воздухом: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$). Жирная кривая – расчет одномерной задачи [70], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению [70], точки – данные экспериментальных исследований, цитированные в [70] (см.Fig.1 [70]), крестики – экспериментальные данные [81], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции [50], жирные кружки - данные двумерного расчета с учетом конвекции и силы тяжести [82], треугольники – экспериментальные данные в отсутствие силы тяжести [73].
Серым цветом выделена область, в которой располагаются экспериментальные значения скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен согласно работе [29], в которой приведены данные нескольких групп авторов

Из Рис.6.4 видно, что результаты, полученные в [50] с использованием двухмерной модели без учета конвекции (крестики), находятся в области экспериментальных значений скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен из [29]. Из Рис.6.4 следует также, что погрешность экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности подробно детализировать кинетический механизм горения водорода, необходимый для описания горения бедных водородо-воздушных смесей; и даже различить результаты расчета по двумерной модели с учетом и без учета конвекции. Иными словами, удачный подбор параметров позволяет получить согласие с конкретным опытом. Следует отметить, что даже расчеты по одномерной модели (жирная кривая на Рис.6.3) наихудшим образом согласующиеся с экспериментом, также находятся в области экспериментальных значений скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен.

Таким образом, можно считать, что возникновение термодиффузионной неустойчивости только искажает сферический фронт горения, но не влияет на скорость распространения этого фронта. Поэтому, в частности, расчет скорости ячеистого горения бедных водородо-воздушных смесей можно осуществлять независимо по изменению видимого радиуса сферического пламени, заполненного ячейками горения на начальной стадии горения (см., напр., Рис.6.1), а не только методом начального участка по изменению давления.

Глава 3.
Воспламенение и распространение пламени в нагретых сосудах

§ 7. Изучение цепного самовоспламенения в реакциях окисления водорода, метана и изобутена методом скоростной цветной киносъемки

Данные о пространственном развитии процесса воспламенения горючих газов при контакте с нагретой поверхностью представляют существенный интерес в связи с использованием углеводородов и в перспективе водорода в качестве топлива в двигателях и силовых установках. В литературе эти данные представлены крайне скудно. В [83] методом скоростной шлирен-киносъемки изучено развитие процесса воспламенения дихлорсилана в кислороде в интервале давлений 4-500 Торр и начальных температур 300-400 К. Показано, что процесс воспламенения начинается на поверхности реактора с участием адсорбированных активных центров.

При исследовании процесса горения водорода при низких давлениях (~ 1 Торр) в районе нижнего предела воспламенения воспламенение полагают однородным по объему реактора [11]. При повышении общего давления горючей смеси следует, однако, ожидать увеличения времени прогрева газа до однородного распределения температуры по диаметру реактора, что повысит вероятность воспламенения горючей смеси вблизи поверхности реактора. Это означает, что нераспределенная задача о воспламенении может трансформироваться в задачу о зажигании горючей смеси нагретой поверхностью [7-9]. В этом случае учет времени прогрева носит принципиальный характер, поскольку обеспечивает принципиально иную зависимость времени индукции (времени задержки воспламенения) от характерного размера системы.

Еще одним фактором является состояние поверхности реакционного сосуда. Известно промотирующее действие платиновой черни на реакцию окисления водорода [84]. В [68] показано, что промотирующее действие материала поверхности обусловлено гетерогенным развитием реакционных цепей. Протекание этих реакций также повышает вероятность воспламенения горючей смеси вблизи поверхности.

Цель исследования, описанного в § 7, состояла в экспериментальном изучении пространственного развития цепного воспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутена с кислородом методом скоростной цветной киносъемки и качественном установлении влияния времени прогрева, характера гетерогенного обрыва цепей и наличия поверхностных реакций на пространственное развитие воспламенения с использованием численного моделирования.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на статической вакуумной установке, описанной в [85]. Реактор представлял собой снабженный печью кварцевый цилиндр диаметром 3.6 см и длиной 25 см. Температуру печи устанавливали с помощью датчика температуры КВА-501 с точностью ± 0.5 К. Равномерность распределения температуры по реактору составила ± 0.5 К при 900К. Реактор и печь были снабжены оптическими кварцевыми окнами на одном из торцов. Использовали предварительно приготовленные стехиометрические смеси водорода и природного газа (ПГ) и изобутена (изо-C_4H_8) с кислородом.

При воспламенении регистрировали излучение электронно- возбужденных радикалов ОН ($A^2\Sigma^+$) на длине волны 306 нм с использованием интерференционного светофильтра ($\Delta\lambda$ = 25 нм) и ФЭУ-71. Сигнал с ФЭУ подавали на один из лучей двухлучевого запоминающего осциллографа С9-16, включенного в опережающем режиме. На вход синхронизации С9-16 подавали сигнал с оптопары, с помощью которой фиксировали момент открытия устройства напуска горючей смеси в откачанный реактор, что позволяло измерять периоды индукции воспламенения.

P_1 определяли методом перепуска [22]. Эксперименты со смесями $2H_2 + O_2$ проводили над кварцевой поверхностью, а также в реакторе, покрытом окисью магния; со смесями ПГ + $2O_2$ и изо-C_4H_8 + $6O_2$ – над кварцевой поверхностью. Общее суммарное давление Ро составляло 10 -100 Торр, начальная температура То = 750-1000К. Между опытами реактор откачивали до давления 10^{-2} Торр с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление измеряли газоразрядным манометром ВДГ-1 и вакуумметром ВИТ-2. ПГ по данным газовой хроматографии содержал 98% метана (2% составляли пропан и бутан), газы H_2, O_2, изо-C_4H_8, использовали марки “хч”.

Регистрацию излучения при самовоспламенении осуществляли цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 1200 $с^{-1}$), сигнал с которой подавали на компьютер.

Результаты и обсуждение эксперимента

На Рис.7.1 приведены последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смесях $2H_2 + O_2$ над кварцевой поверхностью (в кинетической области обрыва цепей), зарегистрированные со скоростью 1200 кадров/с. Из рис. 7.1 а,б видно, что однородность воспламенения по объему определяется состоянием поверхности: на “свежей” поверхности кварца горение протекает в приповерхностном слое, при этом обработка поверхности вспышками “пассивирует” кварц и горение переходит в объем. Видно также, что спектральный состав хемилюминесценции над “свежим ” и обработанным покрытиями различный.

В условиях Рис. 7.1 а,б период индукции воспламенения составлял ~ 0.3 с. Это означает, что неоднородность горения по объему может быть обусловлена тем. что за время периода индукции горючая смесь не успевает равномерно прогреться до температуры стенок, поэтому горение начинается вблизи поверхности реактора.

Для того чтобы обеспечить равномерный прогрев горючей смеси, использовали добавку ингибитора (4% изо-C_4H_8), в присутствии которой время задержки воспламенения за счет расходования ингибитора может достигать секунд [24]. В условиях Рис. 7.1 с время задержки составляет 9 с. Нетрудно убедиться, что за это время горючая смесь прогреется равномерно по объему реактора (см. ниже). Из Рис.7.1 с видно, что хотя самовоспламенение имеет однородный по объему характер, на поверхности протекает реакция активных центров горения, которая сопровождается интенсивным свечением, наблюдаемым после окончания горения (Рис. 7.1 с, кадры 4-6).

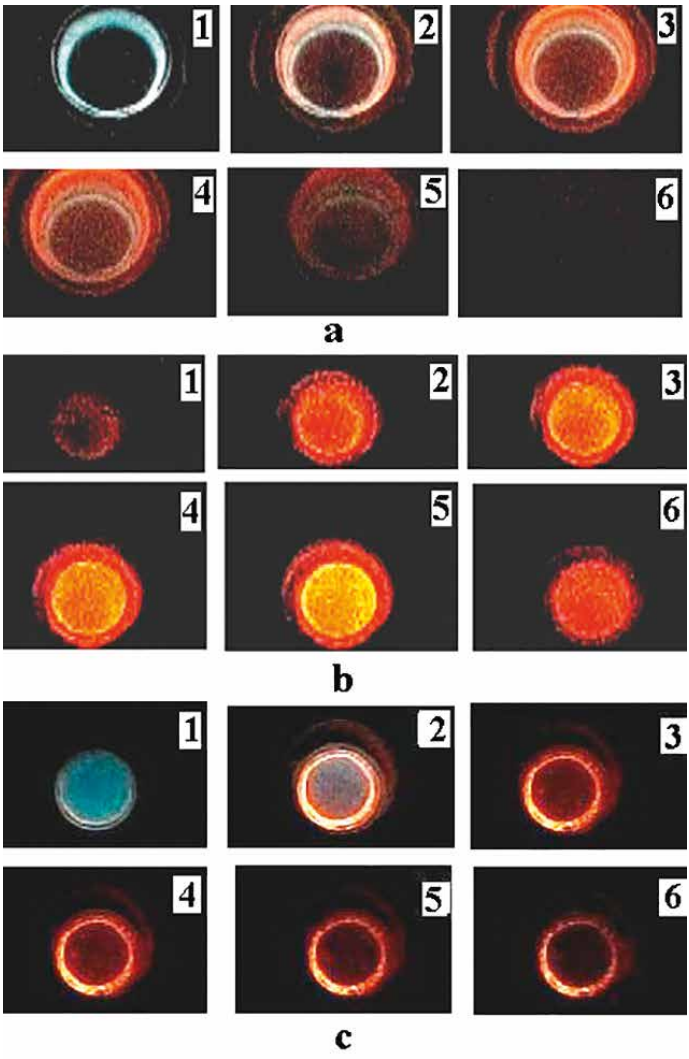


Рис.7.1. Пространственное развитие самовоспламенения в смесях $2H_2 + O_2$ над кварцевой поверхностью. 1200 кадров/с.
a) Po = 55 Торр, To = 823 K, свежая поверхность;
b) Po = 55 Торр, To = 823 K, пятое самовоспламенение;
c) Po = 70 Торр, 4% изо-C_4H_8, To = 883 K.

Свечение, обусловленное поверхностной реакцией, можно наблюдать и на Рис.7.1 с , кадр 1, поэтому можно полагать, что при более высоких скоростях киносъемки начало процесса самовоспламенения будет регистрироваться на поверхности реактора. Укажем, что свечение в объеме обусловлено излучением радикалов C_2 (A^3P_g –X^3P_u) [22], которые образуются при окислении углеводородной добавки.

Отметим, что горение водорода над поверхностью оксида магния (в диффузионной области обрыва цепей) в интервале давлений 20-40 Торр и температуре 900К развивается равномерно по объему реактора аналогично Рис. 7.1 с.

На Рис. 7.2 а,б приведены последовательности видеоизображений пространственного развития самовоспламенения в смесях ПГ + $2O_2$ и изо-C_4H_8 + $6O_2$ над кварцевой поверхностью, зарегистрированные со скоростью 1200 кадров/с.

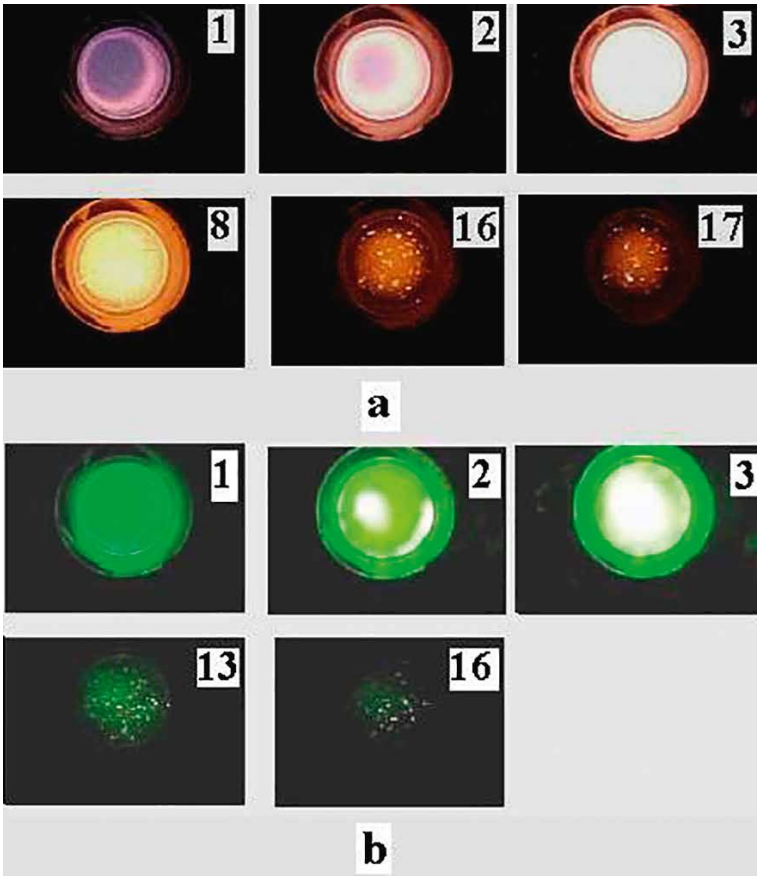


Рис.7.2. Пространственное развитие самовоспламенения в смесях ПГ + $2O_2$ и изо-C_4H_8 + $6O_2$ над кварцевой поверхностью. 1200 кадров/с.
a) ПГ + $2O_2$, Po = 78 Торр, To = 993 K;
b) изо-C_4H_8 + $6O_2$, Po = 56 Торр, To = 993 K, светофильтр 557 нм, выделяющий полосу излучения радикалов C_2 (A^3P_g –X^3P_u, v=0 - 1) .

Давления самовоспламенения близки к нижнему пределу самовоспламенения метана [86], при этом периоды индукции составляют ~ 30 с. Это означает, что за время периода индукции горючая смесь прогревается равномерно до температуры стенок. Из Рис. 7.2 а,б видно, что процесс самовоспламенения начинается на поверхности реактора и затем распространяется в объем. Это означает, что самовоспламенение исследуемых углеводородов над поверхностью кварца имеет каталитический характер.

Полученные результаты были качественно интерпретированы с использованием метода математического моделирования на примере реакции окисления водорода. При этом исследовали влияние времени прогрева, характера гетерогенного обрыва цепей и наличия поверхностных реакций на пространственное развитие воспламенения в ограниченном канале.

Редуцированный кинетический механизм горения водорода при атмосферном давлении представляли том же виде как в § 5.

Система диффузионно-кинетических уравнений в безразмерных переменных для приведенного выше механизма имеет вид системы I.5. Последнее уравнение системы (I.5) совместно с остальными позволяет рассчитать динамику изменения температуры в реагирующем газе. Параметры и переменные такие же, как и определенные в § 5.

Для процесса воспламенения решение системы уравнений (I.5) удовлетворяют следующим начальным условиям:

$0< \xi < H:\ \tau = 0,\ Y_i(0,\xi,\eta) = 0\ (i\neq 3,4),\ Y_3(0,\xi,\eta) = f_{H2},\ Y_4(0,\xi,\eta) = f_{O2};\ T(\tau,\xi,L) = 1000K$

$0< \eta < L:\ T(\tau,0,\eta) = 300K,\ T(\tau,H,\eta) = 300K$

Для описания гибели активных центров в диффузионной или кинетической области обрыва цепей использовали граничные условия первого и второго рода соответственно:

$0 <\xi< H: \qquad Y_i(\tau,\xi,L) = 0,\ (i\neq 3,4),$ или $(\partial Y_i(\tau,\xi,\eta)/\partial\eta)_L = 0$

$0<\xi< H: \qquad (\partial Y_i(\tau,\xi,\eta)/\partial\eta)_L = 0,\ (i=3,4)$

где L – безразмерное расстояние между центральной плоскостью канала и его поверхностью, H – безразмерная длина канала, f – безразмерная концентрация исходных компонентов (H_2, O_2) в смеси. Общее давление смеси было выбрано достаточно низким (10 Торр) для сокращения времени численного счета.

На центральной плоскости ограниченного канала ($\eta = 0$) заданы условия симметрии.

Для численного решения использовалась конечно-разностная аппроксимация системы (I.5) на равномерной сетке декартовых координат, как описано в § 5. В расчетах использовали 1600 точек разбиения по координате ξ и 600 точек разбиения по координате η, т.е. величины L = 600 и H = 1600, что соответствовало диаметру ограниченного канала 3.2 см и длине 4.2 см. Аппроксимация оператора Лапласа осуществлялась по схеме "крест". Также с точностью второго порядка аппроксимировали граничные условия на стенке и плоскости симметрии канала, при этом частные производные по времени аппроксимировали односторонними разностями, обеспечивающими точность первого порядка. В расчетах использовали такие величины ша-

гов по пространственной и временной координатам, которые не изменяли решение исходной задачи при дальнейшем уменьшении шага. Интегрирование выполнялось по явной схеме с использованием процедуры “предиктор-корректор”.

Вычисленные профили промежуточных веществ в процессе воспламенения стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ приведены на Рис.7.3 -7.5. На Рис.7.3 -7.5 оттенок серого цвета определяет пространственное распределение концентраций Y_i, при этом границы между оттенками являются изоконцентрационными, более темный цвет соответствует большему значению концентрации в пределах изменения между изоконцентрационными линиями. Промежуток между соседними изоконцентрационными линиями соответствует изменению концентрации на 30%. На каждом из приведенных двухмерных распределений Рис. 7.3-7.5 верх “кадра” является стенкой канала, а низ “кадра” – центральной плоскостью. Однородность прогрева газа качественно характеризуется температурной кривой под каждым из рисунков. Когда кривая достигает насыщения, это означает, что равномерное распределение температуры по каналу установилось.

Использование граничных условий первого и второго рода позволило качественно рассмотреть влияние скорости зарождения и гетерогенной гибели активных центров на пространственное развитие цепного самовоспламенения.

На Рис. 7.3 (а-г) приведены пространственные распределения активных центров H, O, OH, HO_2 в самом начале цепного воспламенения в кинетической области ($(\partial Y_i(\tau,\xi,\eta)/\partial\,\eta)_L = 0$, $i\neq3,4$, граничное условие второго рода) при различных значениях скорости зарождения реакционных цепей (реакция (0). Скорость этой реакции варьировали путем изменения ее энергии активации. Видно, что при уменьшении k_0 равномерность прогрева увеличивается и воспламенение становится более однородным по диаметру реактора. Таким образом, результаты численного моделирования, приведенные на Рис.7.3, иллюстрируют экспериментальные закономерности Рис.7.1, а именно то, что в кинетической области обрыва цепей увеличение скорости зарождения может привести к возникновению первичного очага воспламенения горючей смеси вблизи поверхности канала.

На Рис. 7.4 (а,б) приведены пространственные распределения активных центров H, O, OH, HO_2 в самом начале цепного воспламенения в диффузионной области (Y_i (τ,ξ,L) = 0 , $i\neq3,4$, (граничное условие первого рода) также при различных значениях скорости зарождения реакционных цепей (реакция (0)). Также видно, что при уменьшении k_0 воспламенение становится более однородным по диаметру реактора, при этом уже величина Eo = 18000 кал/моль обеспечивает возникновение первичного очага воспламенения в центре ограниченного канала, т.е. к однородному самовоспламенению, которое наблюдается в эксперименте.

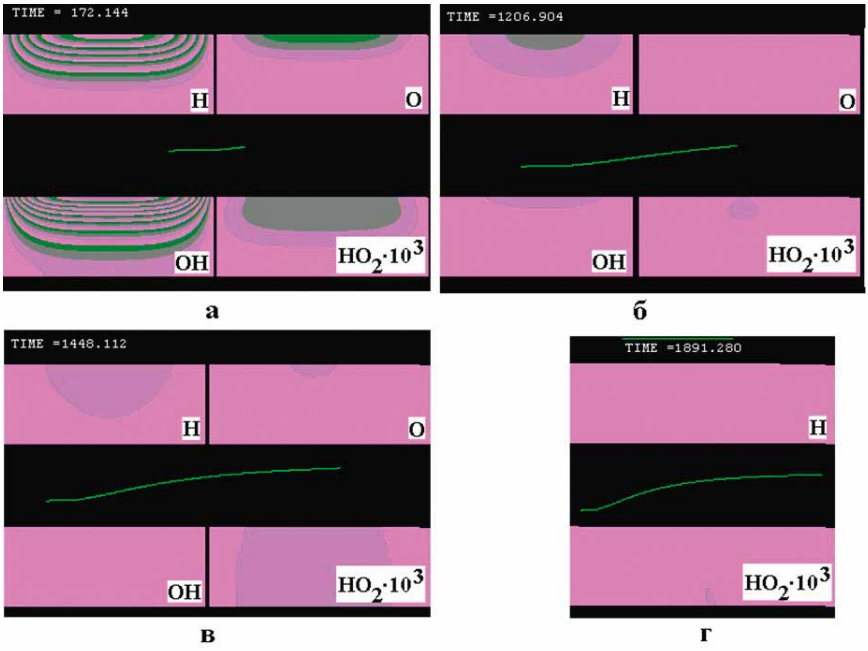


Рис. 7.3 . Моделирование самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ в кинетической области обрыва цепей. To = 1000K, P = 10 Торр. а) – Eo = 12000 кал/моль; б) – Eo = 16500 кал/моль; в) – Eo = 18000 кал/моль; г) – Eo = 20000 кал/моль.

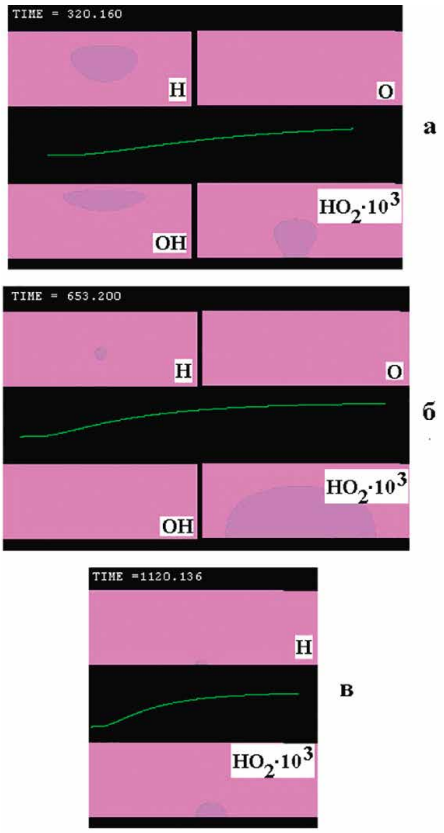


Рис. 7.4 . Моделирование самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ в диффузионной области обрыва цепей. To = 1000K, P = 10 Торр. а) – Eo = 12000 кал/моль; б) – Eo = 15000 кал/моль; в) – Eo = 18000 кал/моль.

На Рис. 7.5 а, б приведены результаты численного моделирования развития воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ в диффузионной области обрыва цепей для OH, O, HO_2 и при наличии потока атомов H, генерируемых поверхностью, в объем, составлявшего 10^{-7} в безразмерных единицах $(k_0 [H_2]_0 [O_2]_0 / k_1[H_2]_0$, где $k_0 = 10^{-19}$ см^3/моль.с). Приведены два последовательных "кадра" в самом начале самовоспламенения при Eo = 20000 кал/моль. Из рисунка видно, что поток активных центров с поверхности в объем, обусловленный, например, ее каталитическими свойствами, приводит к неоднородному развитию воспламенения в объеме реактора. Видимо, такая ситуация имеет место при воспламенении углеводородов над поверхностью кварца, а также, возможно, при воспламенении водорода над "свежей" кварцевой поверхностью (Рис. 7.1,7.2).

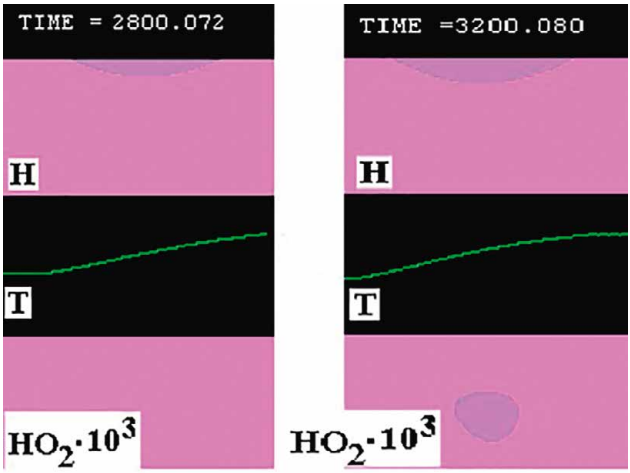


Рис.7.5. Моделирование развития самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ в диффузионной области обрыва цепей для OH, O, HO_2 и при наличии потока атомов H, генерируемых поверхностью, в объем. To = 1000K, P = 10 Торр.

Проведенные эксперименты и расчеты показывают, что однородность воспламенения по объему реактора очень чувствительна к равномерности прогрева реакционного объема и состоянию поверхности, особенно, например, при высокой скорости зарождения цепей. При увеличении скорости генерации активных центров поверхностью или при увеличении общего давления горючей смеси (приводящего к увеличению времени прогрева) задача о воспламенении трансформируется в задачу о зажигании горячей или каталитической стенкой. Это следует учитывать при интерпретации опытных данных по самовоспламенению при повышенных давлениях, в частности, по третьему пределу окисления водорода [87].

Таким образом, в настоящем параграфе методом скоростной цветной киносъемки изучено пространственное развитие цепного самовоспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутилена с кислородом при общем давлении 10÷100 Торр и T = 750 ÷ 1000K. Установлено, что особенности пространственного развития цепного процесса определяются временем прогрева горючей смеси, а также состоянием и свойствами поверхности реактора. Осуществлено численное моделирование полученных результатов на примере горения стехиометрической смеси водорода и кислорода.

§ 8. Изучение цепного воспламенения смесей пропана и пентана с воздухом в нагретом сосуде методом скоростной цветной киносъемки при атмосферном давлении.

Данные о пространственном развитии процесса воспламенения горючих газов при контакте с нагретой поверхностью представляют практический и научный интерес в связи с использованием углеводородов в качестве топлива в двигателях и силовых установках. Экспериментальные исследования процессов воспламенения топлив проводят, как правило, в статических условиях, когда исследуемая смесь нагревается стенками реактора. Напомним, что воспламенение водорода при низких давлениях (~ 1 Торр) в районе нижнего предела полагают пространственно однородным по объему реактора [11]. При повышении общего давления горючей смеси следует, однако, ожидать увеличения времени прогрева газа из-за уменьшения коэффициента температуропроводности с ростом давления, что увеличивает вероятность воспламенения горючей смеси вблизи поверхности реактора. Это означает, что с ростом давления нераспределенная задача о самовоспламенении может трансформироваться в задачу о зажигании горючей смеси нагретой поверхностью [7-9].

Как указано в § 7, в литературе данные о пространственном развитии процесса воспламенения горючих газов представлены крайне скудно. В работе [88] методом раздельного фотометрирования установлен пространственно неоднородный характер самовоспламенения моносилана с кислородом и обнаружено участие поверхности в разветвлении цепей. В [83] методом скоростной шлирен-киносъемки изучено развитие процесса самовоспламенения дихлорсилана в кислороде в интервале давлений 4÷500 Торр и начальных температур 300-400 К. Показано, что процесс воспламенения начинается на поверхности реактора с участием адсорбированных активных центров.

В § 7 методом скоростной цветной киносъемки изучено пространственное развитие цепного самовоспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутилена с кислородом при общем давлении 10÷100 Торр и T = 750 ÷1000К. Установлено, что особенности пространственного развития процесса воспламенения (поверхностное или объемное) при разветвленно-цепном механизме химического взаимодействия определяются соотношением времен химической реакции при температуре нагретой стенки и временем прогрева горючей смеси, а также состоянием и свойствами поверхности реактора. С помощью численного моделирования показано, что увеличение скорости реакции зарождения цепей позволяет наблюдать переход от объемного к поверхностному режиму воспламенения как для диффузионной, так и для кинетической области обрыва цепей.

В § 7 экспериментально показано, что однородное воспламенение при окислении водорода можно наблюдать только для низких давлений (< 10 Торр $2H_2 + O_2$) в районе нижнего предела. Однако, воспламенение углеводородов у нижнего предела (~ 70 Торр) всегда начинается вблизи поверхности реактора.

Учет времени прогрева носит принципиальный характер, поскольку обе-

спечивает иную зависимость времени индукции от характерного размера системы. Покажем это на конкретном примере. Известно, что наибольшие измеренные периоды индукции в реакции окислении водорода при давлениях, близких к атмосферному, достигают 30 с [87]. Оценим время прогрева смеси для водородо-воздушных смесей по соотношению $t \approx r^2/2D$, где r- характерный размер (см), D- коэффициент диффузии (см^2/с), близкий к коэффициенту температуропроводности, t- время (с). Для реактора с радиусом 6 см и атмосферного давления, что соответствует условиям эксперимента [87] соотношение дает $t \sim 36$ с при $D \approx 1.0$ см^2/с [31]. Это означает, что воспламенение проходит в условиях неравномерного прогрева.

В отличие от условий эксперимента [87], где реакционный сосуд, предварительно наполненный горючей смесью, помещали в горячую жидкость, в работе [89] схема эксперимента была следующей. В нагретый вакуумированный реактор из буферного объема напускали горючую смесь до давления 1 атм. Из-за резкого перепада давлений в реакционном сосуде возникало конвективное движение газа, что приводило к сокращению времени установления однородного распределения температуры. В работе [89] при атмосферном давлении и температурах реактора от 800K до 980K было проведено прямое измерение температуры в центре реактора диаметром 10 см и длиной 10 см с помощью тонких термопар диаметром 25 мкм. Было установлено, что время прогрева газовой смеси не превышает 0,3 с, что значительно меньше, чем дает формула, учитывающая только кондуктивный теплообмен.

Таким образом, при повышении общего давления горючей смеси в реакторе перепускной установки не всегда следует ожидать возрастания времени прогрева газа из-за уменьшения коэффициента температуропроводности с ростом давления. Это связано с тем, что для получения большего давления в реакторе необходимо увеличить скорость втекающего в него газа, что наряду с увеличением плотности потока приводит к увеличению числа Рейнольдса Re и установлению более развитого турбулентного течения в реакторе во время напуска в него исследуемой смеси газов. В этом случае будет преобладать более эффективный конвективный теплообмен и, следовательно, время прогрева может уменьшиться. По достижении желаемого давления в реакторе впускной клапан закрывается, приток свежей смеси газа в реактор прекращается, а вслед за этим прекращается течение газа в нем. Устанавливается более медленный режим кондуктивной теплопроводности. Кроме того, поскольку наполнение реактора происходит неодномерным потоком газа в течение некоторого конечного времени, то разные участки смеси, имеющие одинаковую температуру, находятся при этой температуре разное время. Также, в момент соприкосновения исследуемой смеси с горячими стенками реактора на их поверхности могут протекать гетерогенные реакции, поставляющие в поток смеси активные центры.

Как отмечено в предыдущем параграфе, протекание гетерогенных реакций также повышает вероятность самовоспламенения горючей смеси вблизи поверхности. Следовательно, еще одним фактором, влияющим на однородность воспламенения, является состояние поверхности реакционного сосуда.

Цель исследования состояла в экспериментальном изучении места образования начальных очагов и пространственного развития воспламенения стехиометрических и богатых смесей пропана и пентана с воздухом при общем давлении 1 атм методом скоростной цветной киносъемки.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями пропана и пентана с воздухом и богатой смесью пропана с воздухом, при общем атмосферном давлении и начальной температуре реактора To = 600 -800 К. Точность измерения температуры реактора составляла ~ 3%. В экспериментах использовали обогреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и окном из оптического кварца в одной из съемных крышек. В центре реактора при необходимости располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. Регистрацию процесса горения осуществляли цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 ÷ 1200 c^{-1}). Полученные видеофайлы анализировали на компьютере. В реактор, предварительно откачанный и нагретый до нужной температуры, из буферного объема напускали заранее перемешанную горючую смесь до атмосферного давления. Для открытия и закрытия газовой магистрали использовали электромагнитный клапан.

Давление в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. В момент открытия клапана включался светодиод, вспышка которого регистрировалась кинокамерой. Это позволяло точно определять период индукции из последовательности кадров для каждого отдельного воспламенения.

Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторе контролировали образцовым вакуумметром, давление в буферном объеме – образцовым манометром. Газы C_3H_8, C_5H_{12} использовали марки ХЧ.

Величину нормальной скорости пламени ***Un*** определяли из соотношения $\boldsymbol{Un} = \boldsymbol{Vv}/\varepsilon_T$ (см. § 4), где ***Vv*** – видимая скорость пламени, определяемая из последовательности видеокадров. Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b (см. § 4, уравнение 4.2):

$$P_b/Po = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1)$$

В этом соотношении $\varepsilon_T = \nu\, T_b/T_o$ (индекс b соответствует температуре горения, индекс o – начальной температуре). Для исследуемых в данной работе углеводородов изменение числа молей газа при горении - ν можно положить равным 1 [22], т.е. $\varepsilon_T \approx T_b/T_o$.

Результаты и обсуждение эксперимента

В предварительных экспериментах было обнаружено, что температура самовоспламенения стехиометрических смесей пропана и пентана с воздухом при атмосферном давлении в промытом теплой дистиллированной водой и высушенном реакторе на ~ 25 градусов ниже, чем в реакторе, кото-

рый не промывался водой после проведения опыта. Этот результат означает, что закономерности самовоспламенения зависят от состояния поверхности реактора.

Все проведенные эксперименты по скоростной регистрации самовоспламенения показали, что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности реактора; при этом в каждом последующем опыте при тех же условиях место возникновения очага меняется (Рис.8.1а). Это означает, что химическая активность различных участков поверхности меняется при проведении экспериментов [1]. Отметим, что на начальных стадиях процесса горения развитие первичного одиночного очага приводит к распространению фронта пламени, имеющего форму полусферы.

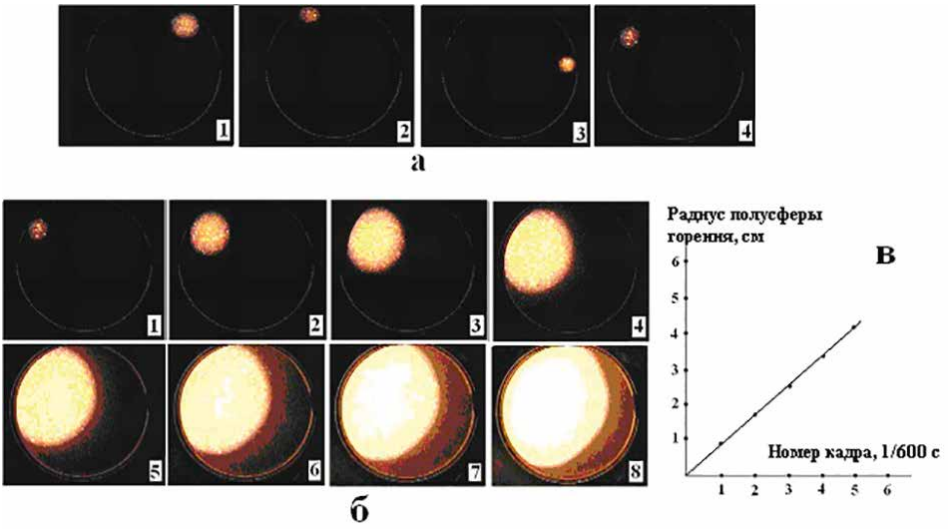


Рис.8.1. а) Видеоизображения первичных очагов самовоспламенения стехиометрической смеси пентана с воздухом в четырех последовательных опытах при температуре стенок 1 – 650K ; 2 – 643K ; 3 –649K; 4 –649K. 600 кадров/с, P= 1 атм. Номера на рисунке соответствуют порядковому номеру опыта.

б) Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в стехиометрической смеси пентана с воздухом при температуре стенок реактора 649K, зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. P = 1атм. Номера на рисунке соответствуют номеру видеоизображения.

в) Зависимость видимого радиуса полусферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом от времени для Рис. 8.1б.

Следовательно, скорость распространения пламени можно непосредственно определить из опытных данных. Очевидно, что наблюдаемый характер возникновения горения соответствует режиму зажигания нагретой поверхностью [7-9]. Основная особенность процесса зажигания состоит в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности, при одинаковой температуре поверхности реактора. На Рис.8.1б приведены последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения, зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с, в стехиометрической смеси пентана с воздухом при температуре стенок реактора

620K, соответствующего развитию одного из очагов, представленных на рис. 8.1а. Видно, что сначала из очага развивается полусферическое пламя, которое по мере возникновения новых очагов горения, теряет симметричную форму. В представленных сериях экспериментов период индукции составил не менее 7 с, поэтому равномерный прогрев горючей смеси, согласно прямым измерениям [89], был практически обеспечен, поскольку быстрый напуск смеси и возникающая при этом турбулизация сокращают время прогрева смеси. Следовательно, процесс горения начинается на поверхности стального реактора даже в условиях практически однородного прогрева горючей смеси.

Поскольку (см. Рис. 8.1б) фронт пламени имеет форму полусферы, зависимость радиуса пламени от времени может быть легко определена. Типичный результат такого определения на примере Рис. 8.1б приведен на Рис. 8.1в. Опытное значение ε_T в этом эксперименте составило 3.35, тогда величина нормальной скорости распространения фронта пламени $\boldsymbol{Un} = [dR(t)/dt]/\varepsilon_T$, определенная из данных Рис. 8.1в по изменению видимого радиуса сферического пламени по процедуре, описанной в экспериментальной части, составляет 150 см /с в хорошем согласии с [17].

В следующей серии опытов исследовали пространственное развитие воспламенения богатой смеси пропана с воздухом (7 %C_3H_8 в воздухе) при давлении 0.65 - 0.69 атм. Периоды индукции в таких смесях достигают десятков секунд [90], что дает возможность с большей уверенностью говорить о равномерности прогрева горючей смеси. На Рис.8.2 а-в приведены последовательности видеоизображений развития во времени первичных очагов воспламенения, соответствующих периодам индукции 12.6 с, 23.7 с и 43.2 с. Изменение периодов индукции достигалось с помощью понижения общего давления горючей смеси от 0.69 атм до 0.65 атм. Из видеоизображений, приведенных на рисунке 8.2, видно, что горение богатой смеси, несмотря на значительное изменение периода индукции, также инициируется у поверхности реактора. Следует отметить, что для трех опытов, проведенных последовательно (Рис.8.2 а-в) место возникновения очагов на поверхности реактора меняется.

Опыты с богатой смесью демонстрируют возможность многоочагового приповерхностного воспламенения (см. Рис. 8.2б). Яркие точки вокруг основного изображения, наблюдаемые на Рис. 8.2, вызваны возникновением пленки сажи на оптическом окне при горении богатой смеси.

Образование нескольких химически активных участков поверхности, способных инициировать воспламенение, можно наблюдать также и для стехиометрических смесей при повышении начальной температуры.

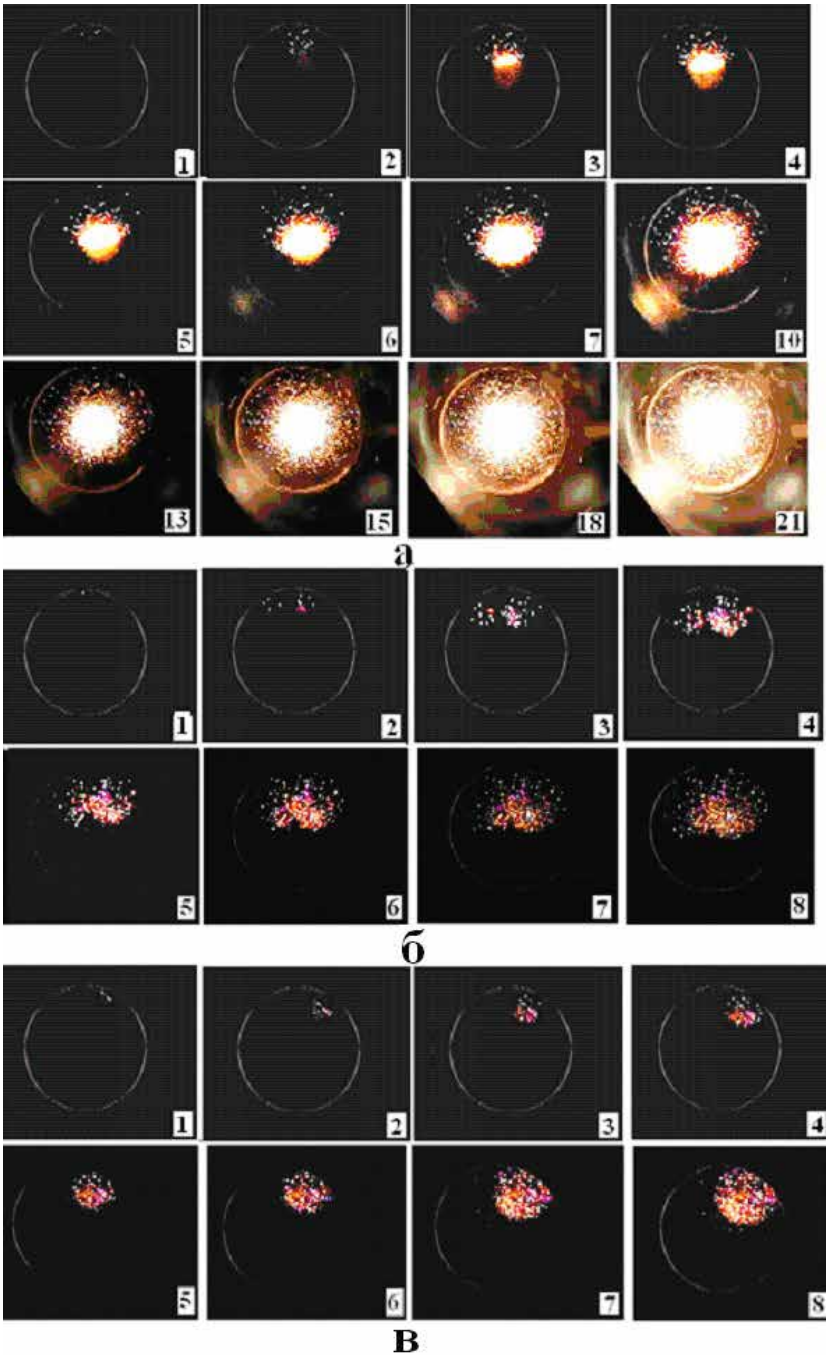


Рис.8.2. Последовательности видеоизображений развития во времени первичных очагов воспламенения, возникших при периодах индукции 12.6 с (P=0.69ата, T =763K), 23.7 с (P=0.67ата., T =737K) и 43.26 с (P=0.65 ата, T =716K) при самовоспламенении богатой (α=0.30) пропано-кислородной смеси. 600 кадров/с. Номера на рисунке соответствуют последовательному номеру видеоизображения.

На Рис. 8.3 приведены последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в стехиометрической смеси пентана с воздухом при температуре стенок реактора 632 К а) и 643 К б), соответствующие развитию процесса горения с периодом индукции 4.2 с, и 3 с соответственно, зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. Из Рис.8.3 видно, что очаги воспламенения могут возникать независимо как в непосредственной близости друг от друга, так и на удаленном друг от друга расстоянии.

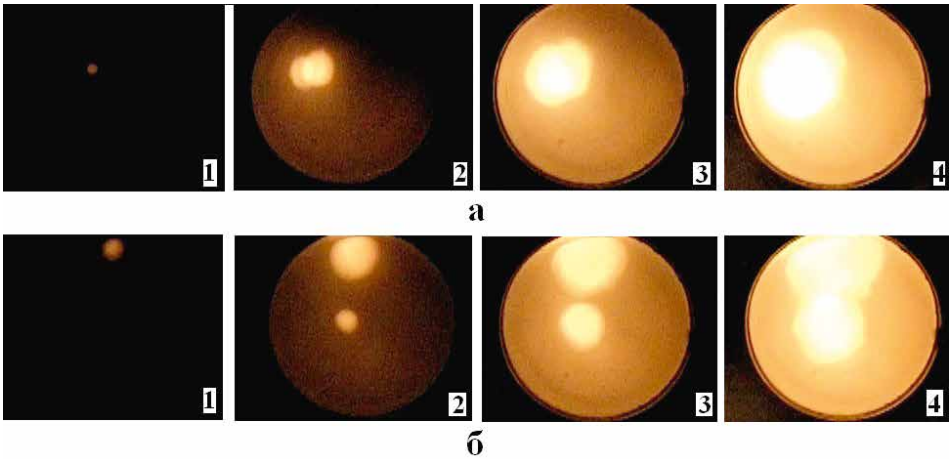


Рис.8.3. Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в стехиометрической смеси пентана с воздухом при температуре стенок реактора 652 К а) и 653 К б), зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. Р = 1атм. Номера на рисунке соответствуют номеру видеоизображения.

Таким образом, даже в случае практически однородного прогрева горючей смеси самовоспламенение исследованных углеводородов при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени в объем реактора.

На Рис. 8.2а приведены последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения и дальнейшего горения в богатой смеси пропана с воздухом при температуре стенок реактора 737 К, зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. Из рис видно, что за промежуток времени между кадрами 1 и 2 (1/600 с) фронт пламени проходит расстояние, равное ~ 1.5 см, что соответствует видимой скорости пламени ~ 9 м/с. Однако, видимая скорость стационарного пламени, определенная из Рис. 8.2а (промежуток времени между 10-м и 21-м кадрами) составляет ~ 1 м/с и соответствует нормальной скорости распространения пламени 25 см/с, т.е. существенно меньше, чем на начальной стадии процесса, и согласуется с литературными данными [91]. Это означает, что на опыте наблюдается распространение горения вблизи поверхности со скоростью, превышающей нормальную скорость распространения пламени, связанное со сгоранием прогретого слоя, образовавшегося вблизи первичного очага воспламенения.

В следующей серии экспериментов в реакторе, который не промывался

водой между опытами, изучали распространение пламени при инициировании искрой в стехиометрической смеси пентан-воздух, находящейся вблизи предела, но вне области самовоспламенения (To = 620-639 K, Po =1 атм). Отметим, что в тех же условиях в предварительно промытом дистиллированной водой реакторе стехиометрическая смесь пентан-воздух самовоспламеняется через 4-8 с.

Искровое зажигание включали в разные моменты времени после напуска горючей смеси. Разница между моментом напуска горючей смеси и временем искрового разряда Δt менялась от 15 с до 25 с. Поскольку смесь находится вне области самовоспламенения, то за этот интервал времени температура горючей смеси не может заметно превысить температуру стенок реактора, однако, горючая смесь может расходоваться в реакции окисления.

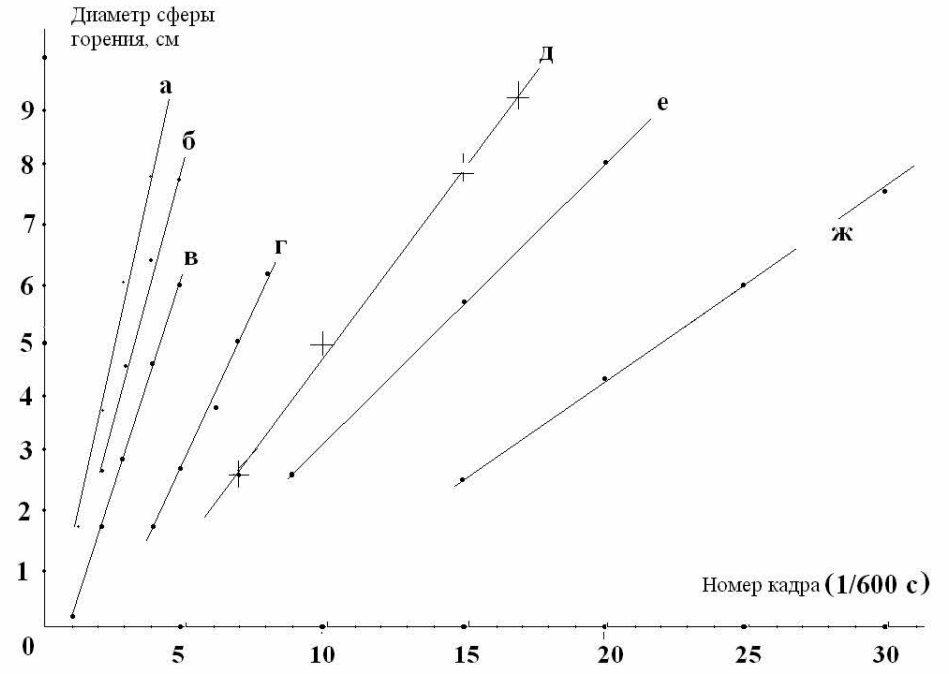


Рис.8.4. Зависимости видимого диаметра пламени стехиометрической смеси пентана в воздухе от времени при самовоспламенении (а-в) и искровом инициировании (г-ж). а – 621 K ; б – 621 K; в – 620 K; г – 622 K, Δt = 15 с; д – 639 K, Δt = 20.7 с; е –622 K, Δt = 18.5 с; ж – 622 K Δt = 25 с. Δt - разница между моментом напуска горючей смеси и временем искрового разряда

Было обнаружено, что чем позже включено искровое зажигание, тем с меньшей скоростью распространяется фронт сферического пламени (Рис. 8.4, г, е, ж). Следовательно, в горючей смеси в этих условиях с заметной скоростью протекает реакция окисления [92]. На Рис. 8.4 приведены зависимости видимого радиуса пламени стехиометрической смеси пентана в воздухе от времени при поверхностном воспламенении (а-в) (опыты проводились в предварительно промытом дистиллированной водой реакторе) и искровом инициировании (г-ж). Как указано выше, на начальных стадиях

процесса воспламенения развитие первичного одиночного поверхностного очага приводит к распространению фронта пламени, имеющего форму полусферы. Следовательно, скорость распространения пламени можно было непосредственно определить из опытных данных. Величину нормальной скорости пламени ***Un*** определяли согласно соотношениям, приведенным в экспериментальной части.

Было также показано, что скорости пламени, определенные для процесса самовоспламенения (использовали тот факт, что пламя, образующееся при развитии очага, является в начальные моменты времени полусферическим) близки к нормальной скорости распространения пламени стехиометрической смеси пентан-воздух при начальной температуре равной температуре стенок (***Un*** = 110 см/с [91]). Из Рис.8.4 (г-ж) видно, что скорости пламени при инициировании, осуществленном в разное время после напуска газа в реактор, уменьшаются с увеличением интервала времени между напуском и инициированием.

Таким образом, установлено, что процесс воспламенения исследованных углеводородов при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение полусферического фронта пламени, т.е. включает в себя стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Такой процесс соответствует зажиганию химически активной нагретой поверхностью.

Результаты данного исследования будут учтены в следующем параграфе при интерпретации опытных данных по самовоспламенению при повышенных давлениях, в частности, по третьему пределу окисления водорода [87]. В следующем параграфе будет показано, что процесс воспламенения водорода на третьем пределе также является зажиганием химически активной нагретой поверхностью, т.е. имеет очаговый характер и требует для объяснения наблюдаемых закономерностей другого подхода.

§ 9. Изучение воспламенения смесей водорода с воздухом методом скоростной цветной киносъемки в нагретом сосуде при атмосферном давлении.

Данные о пространственном развитии процесса воспламенения горючих газов при контакте с нагретой поверхностью представляют практический и научный интерес в связи с перспективой использования водорода в качестве топлива в двигателях и силовых установках. Экспериментальные исследования процессов воспламенения горючих газов проводят, как правило, в статических условиях, когда исследуемая смесь нагревается стенками реактора. В § 7 экспериментально показано, что практически однородное воспламенение при окислении водорода можно наблюдать только для низких давлений (< 10 Торр $2H_2 + O_2$) в районе нижнего предела.

В § 8 установлено, что процесс воспламенения стехиометрических и богатых смесей пропана и пентана с воздухом при общем давлении 1 атм начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение полусферического фронта пламени, т.е. включает в себя стадии прогрева, зажигания химическим источником и распространения пламени, т.е. имеет место зажигание горючей смеси химически активной нагретой поверхностью. Поэтому возникает вопрос о том, как происходит пространственное развитие воспламенения смесей водорода с кислородом и воздухом в нагретом реакторе в области третьего предела (при общем давлении 1 - 2 атм).

В § 7 методом скоростной цветной киносъемки изучено пространственное развитие цепного воспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутена с кислородом при общем давлении 10-100 Торр и T = 750 – 1000K. Установлено, что особенности пространственного развития процесса воспламенения при разветвленно-цепном механизме химического взаимодействия определяются соотношением времен химической реакции при температуре нагретой стенки и временем прогрева горючей смеси, а также состоянием и свойствами поверхности реактора. С помощью численного моделирования показано, что увеличение скорости реакции зарождения цепей в объеме позволяет наблюдать переход от объемного к поверхностному режиму воспламенения, как для диффузионной, так и для кинетической области обрыва цепей.

Метод экспериментального исследования процессов воспламенения горючих газов, использованный в настоящем и предыдущем параграфах - метод статической установки быстрого перепуска - применим в условиях, когда задержка воспламенения превышает время напуска и прогрева смеси в реакторе. В работе [89] показано, что время напуска и прогрева смеси составляет около 0.3 с. Таким образом, задержки воспламенения, меньшие 0.3 с, недостаточны для того, чтобы смесь однородно прогрелась. Для углеводородов метод статической установки перепускного типа применим в диапазоне температур от 300°C до 800°C и давлениях до 10 атм [89].

При повышении исходного давления горючей смеси в реакторе перепускной установки увеличивается скорость втекающего в него газа. Это приводит к установлению развитого турбулентного течения в реакторе во

время напуска в него исследуемой смеси газов. В этом случае преобладает более эффективный конвективный теплообмен, что приводит к уменьшению времени прогрева по сравнению с кондуктивным механизмом. По достижении желаемого давления в реакторе впускной клапан закрывается, приток свежей смеси газа в реактор прекращается, а вслед за этим через некоторое время прекращается течение газа в нем.

Как известно [11,22], область воспламенения гремучей смеси характеризуется тем, что при повышении температуры до 820 К верхний предел начинает быстро расти с повышением температуры (Рис.9.1) и затем вообще исчезает. При давлениях порядка 1 атм возникает третий предел воспламенения P_3, который возрастает с уменьшением температуры. В [11] утверждается, что P_3 над поверхностью пирекса имеет тепловую природу, но является цепным в случае, когда стенки реактора промыты хлористым калием (KCl). Краткий обзор по изучению природы P_3 можно найти в [93].

Цель исследования состояла в экспериментальном изучении места образования начальных очагов и пространственного развития воспламенения смесей водорода с воздухом при общем давлении 1 атм методом скоростной цветной киносъемки, установлению влияния активных химических добавок (на примере пропена [2]) и материала поверхности на величину третьего предела окисления водорода.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с водородо-воздушными смесями при общем давлении 1 - 2 атм и начальной температуре реактора To = 600 - 800 К на установке, описанной в [95]. Использовали смеси следующего состава: 40%H_2 + 60% воздух с добавкой (0 - 2%) C_3H_6, а также 14% H_2 + 86% воздух, 12.5% H_2 + 87.5% воздух и 7% H_2 + 93% воздух. В ряде опытов для визуализации водородного пламени в смесь добавляли 1 - 2% четыреххлористого углерода (CCl_4). Отметим, что добавка менее 4 % CCl_4 для процесса горения данных смесей является инертной [22]. В экспериментах использовали обогреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, со съемными крышками. Регистрацию процесса горения осуществляли цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 - 1200 c^{-1}) через окно из оптического кварца в одной из съемных крышек. Полученные видеофайлы обрабатывали на компьютере. В настоящей работе схема эксперимента была следующей. В нагретый вакуумированный реактор из буферного объема напускали горючую смесь до нужного давления. Для открытия и закрытия газовой магистрали использовали электромагнитный клапан. В работе [87] в аналогичных условиях было проведено прямое измерение динамики изменения температуры в центре реактора диаметром 10 см и длиной 10 см с помощью тонких термопар диаметром 25 мкм. Было установлено, что время прогрева газовой смеси не превышает 0.3 с, что много меньше, чем дает расчет по формуле, учитывающей только кондуктивный теплообмен.

В настоящей работе давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика ‘Карат-ДИ’, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. В момент открытия электромагнитного

клапана включалась сигнальная лампа, сигнал с которой регистрировался кинокамерой. Этот момент принимался за начало отсчета периода задержки воспламенения, что позволяло независимо от датчика давления определять его длительность из последовательности кадров для каждого отдельного воспламенения.

Для выяснения влияния материала покрытия на величину предела воспламенения в отдельных сериях опытов поверхность реактора покрывали слоем хлористого калия (KCl). Для этого поверхность реактора (кроме оптического окна) обрабатывали насыщенным водным раствором хлористого калия (5 мл) и затем удаляли воду с помощью вакуумной откачки. Кроме того, в ряде экспериментов в реактор помещали платиновую (Pt) фольгу 12x6 см толщиной 0.03 см.

Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторе дополнительно контролировали образцовым вакуумметром, а давление в буферном объеме – образцовым манометром. Газы H_2 и CCl_4 использовали марки ХЧ, твердый KCl марки ОСЧ, Pt была 99.99% чистоты.

При исследовании воспламенения углеводородов с использованием описанной методики [95], факт воспламенения регистрируется на осциллограмме давления, как резкий рост давления, наблюдаемый по истечении некоторого времени после напуска горючей смеси и установления заданного уровня давления. Наполнение реактора смесью, или перепуск, регистрируются как плавный подъем давления, растянутый во времени. При регистрации процесса кинокамерой на видеокадрах перепуску соответствует свечение сигнальной лампы и, затем, через время задержки воспламенения - свечение смеси. Свечение сигнальной лампы возникает при подаче постоянного тока на электромагнитный клапан и прекращается при размыкании электрической цепи клапана. Время свечения сигнальной лампы лишь приблизительно (с точностью до нескольких миллисекунд) соответствует времени, в течение которого клапан открыт. Эта погрешность вполне допустима, поскольку измеряемые по данной методике задержки воспламенения должны быть более 0.3 с [87].

Результаты и обсуждение эксперимента

Эксперименты по воспламенению водородных смесей, в том числе в присутствии 1% C_3H_6, над поверхностями нержавеющей стали и KCl показали, что в непосредственной близости от предела воспламенения при 1 атм давление в реакторе перед воспламенением достигает расчетного уровня (Рис.9.2), хотя величина периода задержки воспламенения составляет ~ 0.2 с, что свидетельствует о неоднородном прогреве смеси. При повышении температуры реактора воспламенение происходит на ранних стадиях перепуска. По результатам киносъемки можно однозначно утверждать, что во всех случаях первоначальные очаги воспламенения находятся в непосредственной близости от стенок реактора, что может указывать на вклад гетерогенных реакций.

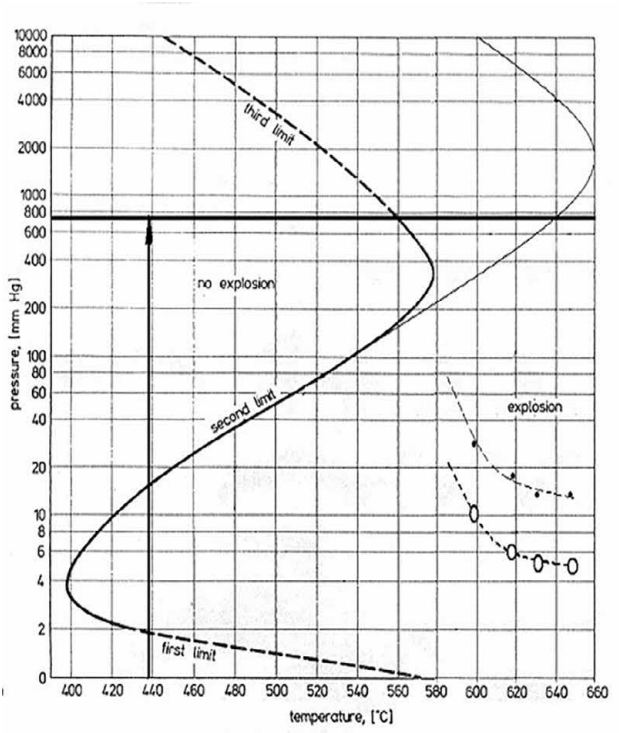


Рис.9.1. Область воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ [22] (жирная кривая);
стехиометрической смеси H_2 + воздух [96] (тонкая кривая);
смеси $2H_2 + O_2$ + 0.9% пропена [24] (пунктирная тонкая кривая);
смеси $2H_2 + O_2$ + 0.9% пропена для диаметра 12 см (пунктирная жирная кривая);
Жирной горизонтальной прямой указано давление 1 атм, жирной вертикальной прямой – напуск водородо-воздушной смеси при 711К.

На Рис. 9.1 приведены области воспламенения для смеси $2H_2 + O_2$ (жирная кривая), стехиометрической водородо-воздушной смеси по данным [96] (тонкая кривая) и смеси $2H_2 + O_2$ + 0.9% C_3H_6 [24] (пунктирная тонкая кривая).

В [24] эксперименты проводили в реакторе диаметром 4 см в диффузионной области обрыва цепей (над поверхностью оксида магния). Поскольку нержавеющая сталь также обеспечивает диффузионную область обрыва цепей [11], то результаты [24] можно привести к диаметру реактора 12 см по соотношению P_1d=const, полученному в [11]для низких давлений газовой смеси, где P_1 = нижний предел воспламенения, d – диаметр. Пересчитанные данные приведены на Рис.9.1 (пунктирная жирная кривая).

На Рис.9.1 вертикальной прямой схематически указан напуск смеси до атмосферного давления при температуре 438 °С (самое высокое значение температуры на пределе воспламенения, полученное в настоящей работе). Видно, что эта прямая не может пересечь область воспламенения для ингибированной гремучей смеси. Об этом же свидетельствует тот факт, что перепуск даже смеси без добавки пропена полностью завершается перед воспламенением (см. Рис.9.2).

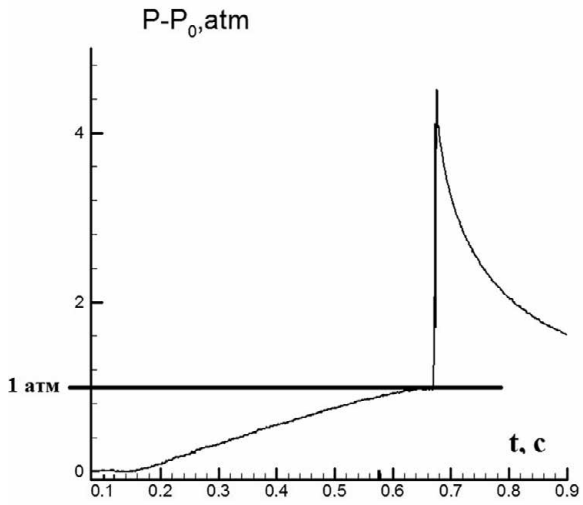
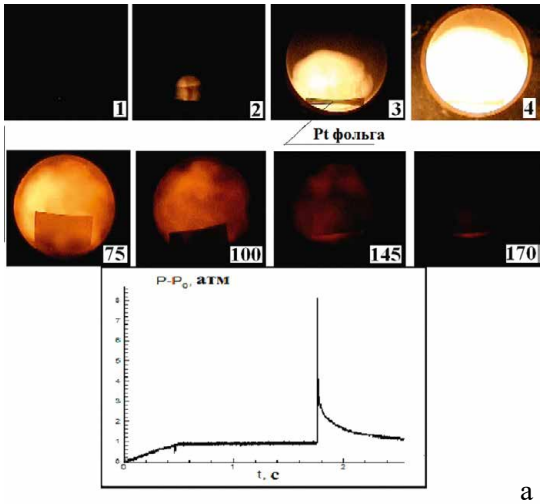


Рис.9.2. Осциллограмма изменения давления при воспламенении 40% H_2 в воздухе (1 атм, 684 K).

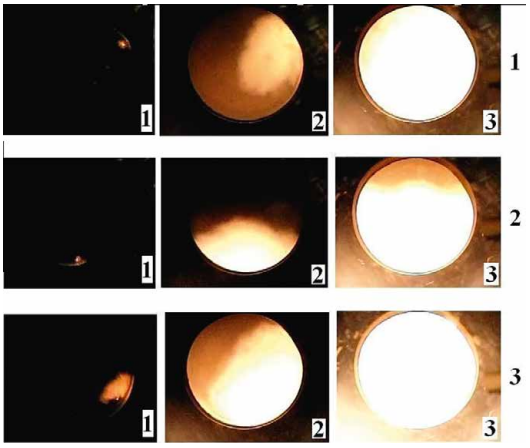
Наблюдаемые короткие периоды задержки воспламенения над поверхностями нержавеющей стали и KCl можно объяснить гетерогенным характером процесса, протекающего на поверхности реактора.

В присутствии платиновой фольги удалось получить режим воспламенения при температуре на ~ 170° ниже, чем минимальная температура воспламенения этой же смеси на нержавеющей стали. В этом случае реакционная смесь не только успевает заполнить реактор до заданного давления, но и в соответствии с данными [89] равномерно прогреться. В этих случаях наблюдались четко выраженные задержки воспламенения. Величины задержек, измеренные как из осциллограммы регистрации давления, так и из последовательности видеокадров составили 1.29 с при температуре 529K и 0.22 при температуре 535K, соответственно (Рис. 9.3а).



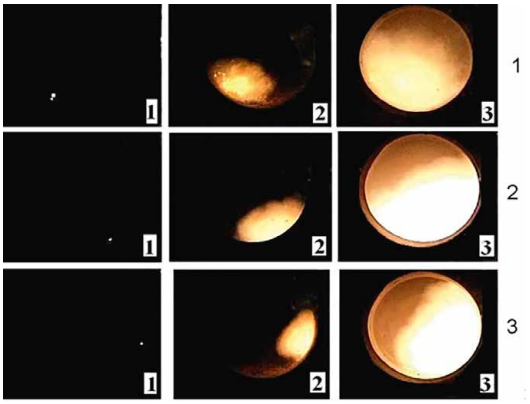
а

Рис.9.3 а - последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси 40% водорода с воздухом при температуре стенок реактора 520K, зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. P = 1атм. Материал стенки – нержавеющая сталь. В реакторе находится Pt фольга. Ее перемещение при воспламенении отчетливо видно на кадрах 75,100. То, что Pt фольга раскаляется под действием продуктов реакции окисления водорода, видно на кадрах 145-170. Номера на рисунке соответствуют номеру видеоизображения. Ниже представлена осциллограмма изменения давления при воспламенении.



б

б - последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси 40% водорода с воздухом + 1% C_3H_6 + 1% CCl_4 при температурах стенок реактора 698K 1), 710K 2), 725 K 3), зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. P = 1атм. Материал стенки – нержавеющая сталь. Номера на рисунке соответствуют номеру видеоизображения.



в

в - последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси 40% водорода с воздухом + 1% C_3H_6 + 1% CCl_4 при температурах стенок реактора 715K 1), 725K 2), 735 K 3), зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с. P = 1атм. Материал стенки – хлористый калий. Номера на рисунке соответствуют номеру видеоизображения.

Все эксперименты по скоростной регистрации воспламенения показали, что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности реактора независимо от наличия покрытия (Рис.9.3 а-в); место возникновения очага в последовательной серии опытов при одинаковых начальных условиях меняется независимо от материала покрытия. Это означает, что химическая активность различных участков поверхности меняется в результате проведения экспериментов. Отметим, что в отличие от начальной стадии горения углеводородов, когда развитие первичного одиночного очага приводит к распространению фронта пламени, имеющего сферическую форму [94,95], распространение водородного пламени от очага на поверхности даже в присутствии ингибирующей добавки из-за малой задержки воспламенения (меньше 0.3 с) имеет турбулентный характер (Рис.9.3 б-в). Действительно, при увеличении времени задержки воспламенения (более 1с) в опытах над платиновой поверхностью четко видна сферическая поверхность фронта пламени (Рис.9.3 а).

Отметим, что в отсутствие воспламенения впущенный в реактор горючий газ всегда прогревается полностью.

В Таблицу сведены результаты наших экспериментов по определению предела воспламенения при разных давлениях и содержании водорода в горючей смеси. Из Таблицы видно, что температура воспламенения смесей водоро-

да с воздухом в стальном реакторе возрастает при уменьшении содержания водорода в смеси. Переход к воспламенению происходит в узком интервале температур. Это означает, что скорость реакции в районе предела меняется скачкообразно в очень узком интервале температур ~ 1^0, при этом воспламенение начинается на поверхности реактора (покрытия - нержавеющая сталь и KCl). Действительно, интервал в 1^0 очень мал, чтобы изменить скорость реакции на порядки. Можно предположить, что это связано со скачкообразным изменением реакционной способности элементов поверхности реактора при переходе через критическое условие.

Температура воспламенения смесей водорода с воздухом при 1 атм в стальном реакторе ниже на ~ 20 градусов, чем в реакторе, обработанном хлористым калием и ниже на ~ 170 градусов в присутствии Pt фольги. Этот результат означает, что предел воспламенения зависит от материала поверхности реактора. Из Таблицы также видно (см. строки 1, 2 и 13 Таблицы), что с увеличением добавки пропилена от 1 до 2 % горючая смесь не воспламеняется даже при температуре 733 К и давлении 1.9 атм, что свидетельствует о резком увеличении предела. Это означает, что малая химически активная добавка влияет на горение водорода вблизи третьего предела.

Проведем сравнение полученных результатов по измерению предела с имеющимися литературными данными [87]. В работе [87] в нагретый реактор напускали сначала водород, а потом кислород в течение 4 с через тонкий капилляр. В этих условиях величины периода задержки достигали 30 с. На Рис.9.4 сравниваются величины температур на пределе воспламенения при давлении, равном 1 атм для смесей 40% водорода с воздухом + 1% C_3H_6 + 1% CCl_4 (настоящая работа) и смеси $2H_2 + O_2$ в кварцевом реакторе [87].

Обращает внимание на себя тот факт (Рис.9.4), что температуры воспламенения, полученные нами методом перепуска, на ~ 160^0 ниже, чем полученные в [87]. Естественно было ожидать обратного результата, т.к. в отсутствие ингибитора и при использовании кислорода температура на пределе воспламенения должна быть ниже, чем в условиях наших экспериментов.

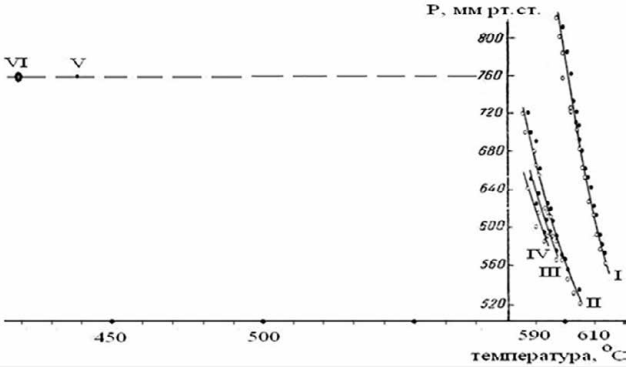


Рис.9.4. Зависимости предела воспламенения $2H_2 + O_2$ от температуры по данным [87] (I - IV) – I- опыты в сосудах, обработанных KCl, II- опыты в чистом пирексовом сосуде, III – опыты со смесью, содержащей 2% воды, IV- опыты с добавками смеси по ходу реакции, диаметр реактора = 4 см; V, VI – величины предела, полученные в настоящей работе для 40% H_2 в воздухе в присутствии 1 % C_3H_6 и 1 % CCl_4 над KCl и нержавеющей сталью соответственно, диаметр реактора= 12 см.

Наблюдаемые несоответствия в значениях температур воспламенения связаны, по-видимому, с различными методиками проведения экспериментов в настоящей работе, и в работе [87]. Можно предположить, что при использовании методики [87] кислород реагирует с водородом уже во время напуска, т.к. кислород медленно напускали в нагретый водород. Т.е. состав смеси в момент воспламенения мог существенно отличаться от расчетного. Следовательно, величина предела, полученная методикой [87], относится к частично прореагировавшей смеси.

Проведенные эксперименты показывают, что процесс воспламенения водорода является зажиганием химически активной нагретой поверхностью, и сопровождается распространением пламени от возникшего очага в объем. Это означает, что при математическом моделировании воспламенения водородо-воздушных смесей вблизи третьего предела нельзя ограничиться анализом нераспределенной задачи и рассматривать только цепное или только тепловое однородное воспламенение [11, 22, 87]. Кроме того, необходимо наряду с кинетикой процесса в газовой фазе учитывать возможность образования очагов горения на поверхности реактора, что предполагает рассмотрение гетерогенных процессов.

Как видно из наших экспериментов, скорость реакции в районе третьего предела меняется скачкообразно в очень узком интервале температур 1^0. Отметим, что в рамках существующих представлений переход через критическое условие воспламенения должен сопровождаться значительным увеличением времени задержки воспламенения. Как видно из наших экспериментов, скорость реакции в районе третьего предела меняется скачкообразно в очень узком интервале 1^0, при этом воспламенение начинается на поверхности реактора. Действительно, интервал в 1^0 очень мал, чтобы изменить скорость реакции на порядки. Объяснить такую резкую зависимость в рамках существующих представлений не представляется возможным. Можно предположить, что это связано со скачкообразным изменением реакционной способности элементов поверхности реактора при переходе через критическое условие.

Резюмируем коротко результаты. Экспериментально определены значения температур воспламенения при 1 атм для ряда водородо–воздушных смесей и различных материалов поверхности реактора. Показано, что воспламенение водорода в воздухе в области третьего предела зависит не только от состава смеси, но и от материала поверхности реактора, при этом процесс воспламенения водорода является зажиганием химически активной нагретой поверхностью, и сопровождается распространением пламени от возникшего очага в объем. Над поверхностью металлической Pt обнаружены периоды задержки воспламенения, превышающие 1 с, для смеси $40\%H_2$ + воздух при 1 атм.

Таблица
Самовоспламенение водорода в воздухе при повышенных давлениях

N	H_2 в воздухе, %	добавка, % C_3H_6	Т, °К	Наличие вспышки	Давление, атм	Поверхность
1	40	1	691.1	-	1	Нерж.сталь
2	40	1	691.6	+	1	Нерж.сталь
3	40	1	711.3	-	1	KCl
4	40	1	711.8	+	1	KCl
5	7	-	623.4	-	1	Нерж.сталь
6	7	-	753	+	1	Нерж.сталь
7	14	-	743.4	-	1.4	Нерж.сталь
8	14	-	743.4	+	1	Нерж.сталь
9	14	-	753	+	1	Нерж.сталь
10	14	-	753	-	0.7	Нерж.сталь
11	12.5	-	755.6	-	1.7	Нерж.сталь
12	12.5	-	756.8	+	1	Нерж.сталь
13	40	2	733.1	-	1.9	Нерж.сталь
14	40	-	523.0	+	1	Нерж.сталь, Pt фольга
15	40	-	521.5	-	1	Нерж.сталь и Pt фольга

§10. Инициирование водородного пламени локальным источником

В настоящем параграфе проведено численно - аналитическое рассмотрение задачи об очаговом цепно-тепловом взрыве в модельной реакции окисления водорода в присутствии химически активной добавки (ингибитора). Целью данного рассмотрения было показать, что одними из основных параметров, определяющих критические размеры локального источника зажигания, являются температура в зоне очага, количество активных центров горения, создаваемых локальным источником, и наличие активных химических добавок в горючей газовой смеси. Сопоставление с экспериментальными данными показало применимость развиваемого подхода для анализа критических условий очагового воспламенения в горючих газовых смесях.

Как мы уже указывали, знание закономерностей инициирования процесса горения (зажигания) означает возможность управления горением на самых начальных его стадиях – как его предотвращением, так и его стимулированием. Очевидно, что условия инициирования волны химической реакции зависят от величины и формы начального очага реакции, создаваемого внешним источником энергии в виде тепла и/или запаса химически активных частиц. Действие инициаторов (разряд, нагрев, введение активных центров или добавок) основано на ускорении химического превращения

как за счет повышения температуры газа, поскольку скорость брутто-реакции экспоненциально зависит от температуры, так и за счет увеличения скорости разветвления, поскольку подавляющее большинство процессов газофазного горения протекает по разветвленно-цепному механизму [8, 11]. Таким образом, управление локальным очаговым воспламенением требует учета как изменения температуры начального очага горения, так и количества активных центров в нем.

Динамика формирования стационарного фронта пламени (ФП) при искровом зажигании горючей углеводородной смеси продолжает оставаться малоизученной областью физики горения [16, 22, 97]. Одной из причин такого состояния проблемы является трудность экспериментального изучения процесса зажигания, связанная, прежде всего, с малыми временами образования стационарного ФП. Первичный очаг сферического пламени, возникающий через короткий промежуток времени на месте искрового разряда, экспериментально наблюдали в [98] с помощью фоторегистра. Авторы [98] ограничились констатацией этого наблюдения; эволюция очага не была исследована. В [43] приведены кадры скоростной шлирен-киносъемки эволюции первичного очага горения, возникшего на месте искрового разряда в стехиометрической смеси пропана с воздухом. Из приведенных кадров следует, что стационарный ФП возникает с очень малой задержкой $\boldsymbol{\tau}$ (десятки микросекунд). В [97] было показано, что использование малых химически активных добавок (ингибиторов) в горючую смесь позволяет существенно увеличить $\boldsymbol{\tau}$.

В настоящем параграфе рассмотрена задача о зажигании горючей смеси локальным источником как аналитическими, так и численными методами. Рассматривается т.н. слабое инициирование, не приводящее к заметным газодинамическим возмущениям среды [43]. Выявление основных управляющих параметров процесса инициирования проведено на примере анализа модельной реакции окисления водорода при атмосферном давлении. Использовали также экспериментальные данные по формированию устойчивого сферического ФП, полученные с использованием скоростной цветной киносъемки.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и окном диаметром 12 см из оптического кварца на торце. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. Использовали смеси 40% H_2 + 60% воздух + (0 ÷ 2%) изо-C_3H_6. Для визуализации пламени в смесь добавляли 2% четыреххлористого углерода (CCl_4). Регистрацию излучения при распространении ФП осуществляли цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 ÷ 1200 c^{-1}), сигнал с которой подавали на компьютер. Давление в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрических датчиков, сигнал с которых подавали на электронно-лучевой запоминающий осциллограф С9-16. Перед каждым опытом реактор откачивали до давления 10^{-2} Торр с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д.

Давление в реакторе измеряли газоразрядным манометром ВДГ-1 и вакуумметром ВИТ-2. Газы H_2, CCl_4, C_3H_6 использовали марки ХЧ.

Результаты и обсуждение

Было экспериментально исследовано влияние малой химической добавки (пропена, C_3H_6) на **τ** при горении водорода в воздухе при атмосферном давлении. На Рис.10.1 (а-г) приведен результат скоростной киносъемки формирования устойчивого фронта пламени в смеси 40%H_2 + 60%воздух, подсвеченного 2% CCl_4, при атмосферном давлении в присутствии 1, 1.5 и 2% пропена (C_3H_6). Укажем, что без добавки C_3H_6 в исходную смесь ФП достигает верхнего края оптического окна уже на 3-м кадре после искрового поджига.

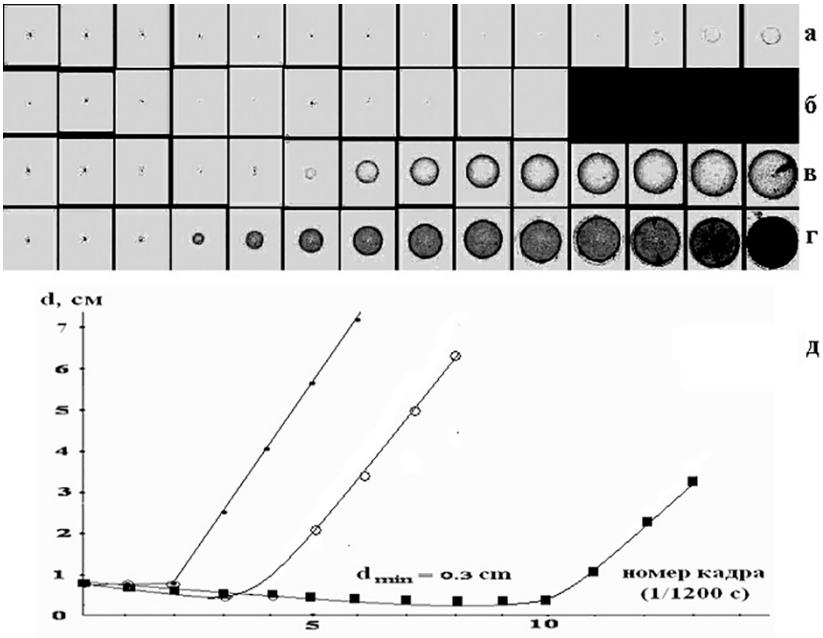


Рис.10.1. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени в смеси H2 – воздух при атмосферном давлении в присутствии пропилена. Фронт водородного пламени подсвечен добавкой 2% CCl4. Скорость съемки 1200 кадров/с. Цвета инвертированы. а) - 2% пропена, 6 –е инициирование, б) –2% пропена, 3 –е инициирование, в) –1.5% пропена, г) –1% пропена, д) - зависимости диаметра светящейся зоны пламени от времени для Рис.10.1а (квадраты), в (кружки), г (точки).

Это означает, что малая добавка пропена (1-2%) приводит к значительному уменьшению скорости пламени. Добавка же 2 % CCl_4 в этих условиях является инертной и не проявляет заметного ингибирующего действия на горение стехиометрической смеси водорода с воздухом в согласии с результатами [99]. Возникновение ФП в присутствии 2% пропена наблюдалось не сразу, а после 6- кратного инициирования искровым разрядом этой смеси (Рис.10.1а). Рис. 10.1б соответствует 3- кратному инициированию искровым разрядом. При этом первичный очаг горения образовался, но не при-

вел к возникновению пламени. Из Рис. 10.1б видно также, что в условиях 3- кратного инициирования искровым разрядом предел по инициированию пламени наблюдается при размерах первичного очага горения много меньших радиуса реактора, когда ФП не касается стенок реактора. В этих условиях тепловые потери в стенку отсутствуют. Следовательно, наблюдаемый предел по инициированию пламени обусловлен наличием химической добавки (ингибитора) в смеси. Из Рис.10.1д, на котором приведены зависимости диаметра светящейся зоны пламени от времени для Рис.10.1а, в, г можно оценить наименьший диаметр начального очага горения, который составляет 0.3 см.

Сильное влияние малой химически активной добавки на время и условия формирования ФП означает, что эволюция очага определяется не только тепловым эффектом реакции, но и химическим механизмом взаимодействия активных центров горения (атомов и радикалов) с молекулами добавки.

Используем результаты, полученные в [52, 53] по анализу задачи об очаговом тепловом взрыве плоского П-образного очага разогрева при протекании в нем реакции нулевого порядка. Напомним, что поток тепла, отводимый из зоны реакции, больше того теплового потока, который может обеспечить химическая реакция, на протяжении всего периода задержки. Сравниваются они в критических условиях только в момент окончания периода задержки. Поэтому закон движения границы зоны реакции находится из решения задачи об охлаждении пластины бесконечной средой:

$$\theta = -(\theta / 2)\left\{ erfc\left[\frac{R_0 - \xi}{2\tau^{1/2}} \right] + erfc\left[\frac{R_0 + \xi}{2\tau^{1/2}} \right] \right\} \qquad (10.1)$$

Профиль температуры в зоне инертного охлаждения приближенно описывается первым членом выражения (10.1) [7]:

$$\theta = -\left(\theta \ / 2\right)\left\{ erfc\left[\frac{R_0 - \xi}{2\tau^{1/2}} \right] \right\}$$

Так как границей зоны реакции является точка, в которой $\theta = -1$, получаем закон ее движения:

$$2 / \theta = \left\{ erfc\left[\frac{R_0 - \xi_p}{2\tau^{1/2}} \right] \right\} \qquad (10.2)$$

Таким образом, если возможен независимый расчет или определение адиабатического периода задержки реакции в очаге для экзотермической самоускоряющейся реакции (например, протекающей по цепному механизму), то использование уравнения (10.2) позволит вычислить радиус очага $R_0^{кр}$, так как в соответствии с [52, 53] адиабатический период задержки $\tau_{инд}$ связан с критическим размером зоны реакции соотношением $\Delta\xi_p^{кр} = \sqrt{\tau_{инд}}$. Тогда выражение для критического размера очага принимает следующий вид:

$2/\theta_н = \left\{ erfc\left[\frac{R_0^{кр} - \tau_{инд}^{1/2}}{2\tau_{инд}^{1/2}} \right] \right\}$, в котором $\theta = (T_0 - T_н)E / RT_0^2$, откуда

$$2/\theta_н = erfc\frac{R_0^{кр} - 1}{2} = erfc\left[\frac{(Fk)^{1/2} - 1}{2} \right] = erfc\left[\frac{r_0^{кр} / a\sqrt{t_{инд}} - 1}{2} \right] \qquad (10.3)$$

Таким образом, величина адиабатического периода задержки $t_{инд}$ является одним из основных управляющих параметров процесса очагового воспламенения. Наблюдаемое сильное влияние малой химически активной добавки на время формирования ФП (см. Рис.10.1) в соответствии с (10.3) означает, что малая химически активная добавка оказывает сильное влияние на величину $t_{ино}$.

Проиллюстрируем влияние химического механизма реакции горения на критические условия очагового воспламенения на примере разветвленно-цепного процесса окисления водорода, который можно считать хорошо известным [8, 11, 16].

При описании окисления водорода учтем только основные стадии процесса химического превращения: зарождение цепей $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$ (k_0), продолжение (k_1, k_3) и разветвление цепей (k_2), тримолекулярный обрыв цепей (k_6, k_{11}), гибель атома водорода на ингибиторе $H + In \rightarrow$ продукты (k_5). Квадратичные реакции продолжения и разветвления цепи из-за малой концентрации активных центров в периоде задержки не учитываются [16, 22]. В звене цепи окисления водорода $OH+H_2 \rightarrow H_2O + H$ (k_1), $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (k_2), $O + H_2 \rightarrow OH + H$ (k_3) тепло практически не выделяется [11]. Здесь k_i – константы скорости соответствующих реакций. Теплота реакции окисления водорода выделяется при рекомбинации активных центров. В богатых смесях это атомы водорода [11], концентрации которых в несколько раз превышают концентрации атомов O и радикалов OH. Атомы водорода рекомбинируют друг с другом и с молекулами окислителя с участием третьей частицы M с тепловыми эффектами Q_2 и Q_1 соответственно по следующим реакциям:

$H + H + M \rightarrow H_2 + M$ (k_{11}) + Q_2,

$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (k_6) + Q_1 .

Проанализируем влияние различных факторов (начальной температуры газовой смеси и исходной концентрации атомов водорода, концентрации ингибитора) на адиабатический период задержки самовоспламенения стехиометрической водород – кислородной смеси. Систему уравнений, описывающую адиабатический процесс самовоспламенения, анализировали в безразмерных переменных. Характерный масштаб времени был равен $t_0 = 1/(k_2^0 [O_2]_0)$, где k_2^0 предэкспоненциальный множитель реакции (2). В выбранном масштабе безразмерного времени 1 секунда соответствует приблизительно $\sim 10^5$ единиц безразмерного времени по оси τ на Рис.10.2. Безразмерные переменные и параметры были определены следующим образом: $\tau = t/$

t_0, Y_0, Y_1, Y_3 = [концентрации атомов водорода, молекулярного кислорода и ингибитора]/ [исходная концентрация молекулярного кислорода] соответственно, T – температура (K)

$$dY_0/d\tau = 3k_0[O_2]_0^2 + 2k_2^0\exp(-8380/T)\,Y_0Y_1[O_2]_0^2 - k_5Y_0Y_3[O_2]_0^2 - k_6MY_0Y_1[O_2]_0^2 - k_{11}(Y_0)^2[O_2]_0^2M$$

$$dY_1/d\tau = -3k_0[O_2]_0^2 - k_2^0\exp(-8380/T)\,Y_0Y_1[O_2]_0^2 - k_6MY_0Y_1[O_2]_0^2 \qquad (10.4)$$

$$dT/d\tau = [O_2]_0^2/(C_p\rho)[Q_1\,k_6MY_0Y_1 + Q_2\,k_{11}(Y_0)^2M]$$

$$dY_3/d\tau = -k_5Y_0Y_3[O_2]_0^2$$

Уравнения системы (10.4) интегрировали методом Рунге-Кутта четвертого порядка с адаптивным шагом интегрирования, со следующими начальными условиями $Y_0 = 0.1$, $Y_1 = 1$, $Y_3 = 0\text{-}0.03$, $T_0 = 1000$ (K) [100] - температура газа в очаге. Значения остальных параметров были следующие: $\rho = 10^{-3}$ г/ см^3 [31], $C_p = 0.88$ кал/г.град [31], $M = 750.10^{19}/T_0$ см$^{-3}$ (атмосферное давление), $k_2 = 0.30.10^{-9}\exp(-8380/T)$ см^3/молек.с [17], $k_{11} = 0.14.10^{-31}(T_0/300)^{-0.4}$ см^6/молек^{2}с [40], $k_6 = 10^{-32}$ см^6/молек^{2}с [57], $k_5 = 10^{-11}\exp(-1500/T)$ см^3/ молек.с [99], $k_0 = 0.33.10^{-9}\exp(-22000/T)$ [56], $Q_1 = 45$ ккал/моль [11], $Q_2 = 100$ ккал/моль [11], $[O_2]_0 = 760.0.13.10^{19}/T_o$ см$^{-3}$.

Результаты расчетов приведены на Рис.10.2. Для выяснения уровня повышения температуры за счет рекомбинации введенных в исходную смесь атомов водорода были проведены расчеты в отсутствие реакции разветвления ($k_2 = 0$, реакция окисления водорода не протекает, Рис. 10.2 а,б). Из этих расчетов следует, что за счет тепла, выделяющегося при рекомбинации введенных в исходную смесь атомов водорода, температура газовой смеси возрастает (Рис. 10.2 а). Добавка в эту же смесь ингибитора приводит к уменьшению максимальной температуры (Рис. 10.2 б). Влияние ингибитора в отсутствие реакции разветвления заключается в уменьшении дополнительного разогрева. Это достигается за счет меньшего тепловыделения при реакции активного центра с ингибитором по сравнению с рекомбинацией атомов водорода друг с другом и с молекулами кислорода. Из Рис. 10.2 в, г, на котором приведено изменение во времени концентрации атомов водорода, молекул кислорода и ингибитора ($k_2 \neq 0$) в отсутствие и в присутствии ингибитора, видно, что наличие ингибитора в смеси обеспечивает возрастание $t_{инд}$. При расчетах под периодом задержки понимали время достижения максимума концентрации атомов водорода в смеси.

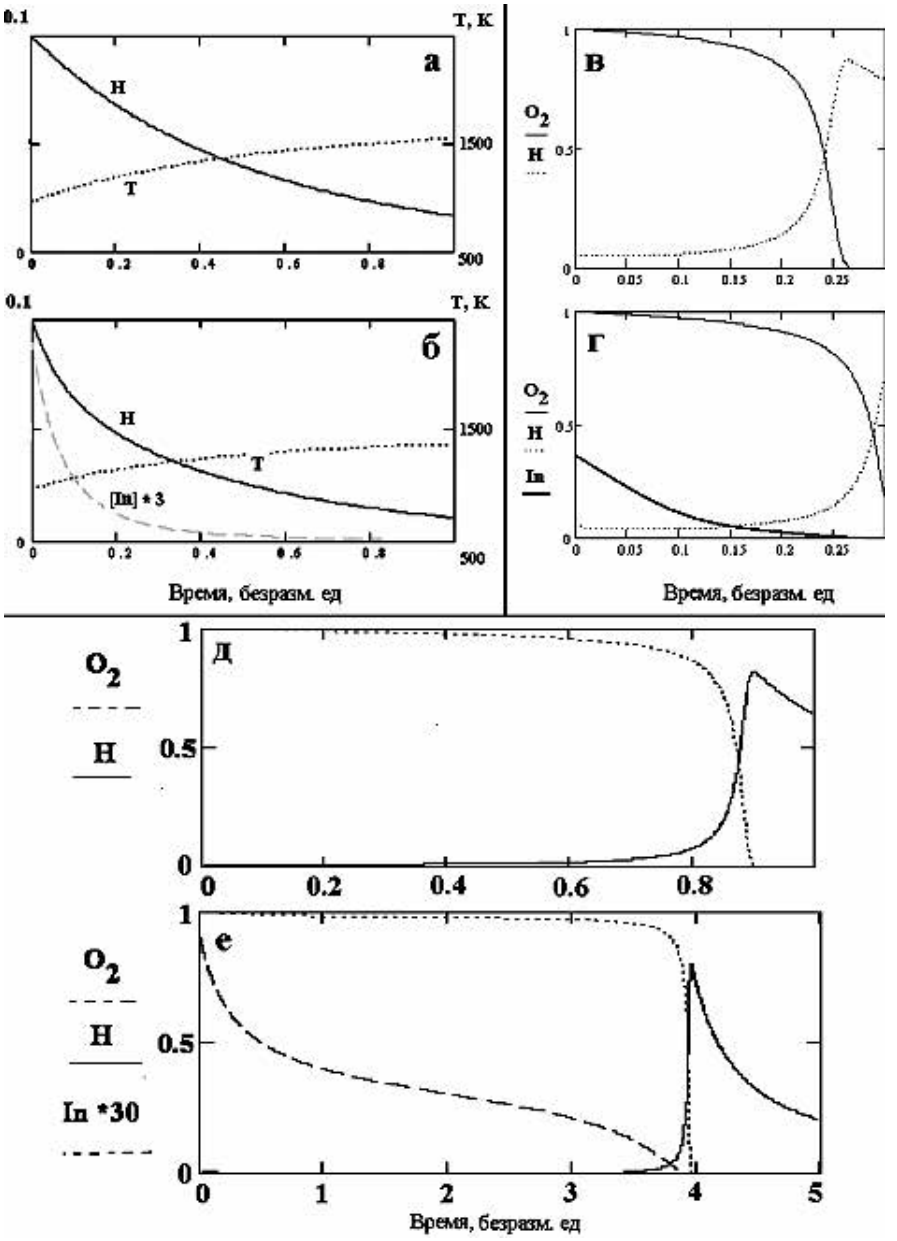


Рис.10.2. Рассчитанные зависимости концентрации атомов водорода, молекулярного кислорода, температуры и ингибитора при инициированном горении водорода в воздухе при атмосферном давлении.

а) – k_2 =0, ингибитор в смеси отсутствует;

б) – k_2 =0, концентрация ингибитора в смеси 3 %;

в) – ингибитор в смеси отсутствует, безразмерная концентрация $[H]_0$ =0.1;

г) – концентрация ингибитора в смеси 3 %, безразмерная концентрация $[H]_0$ =0.1;

д) – ингибитор в смеси отсутствует, безразмерная концентрация $[H]_0$ =0.017;

е) – концентрация ингибитора в смеси 3 %, безразмерная концентрация $[H]_0$ =0.017.

Применим полученные результаты для объяснения влияния активных химических добавок на процесс искрового инициирования. Поскольку в области инициирующего разряда не только возрастает температура, но и образуется сверхравновесная концентрация активных частиц [11, 43], то за счет их рекомбинации (после завершения искрового разряда) температура дополнительно возрастет, а $t_{инд}$ соответственно уменьшится (см. Рис. 10.2в - расчет для безразмерной начальной концентрации атомов водорода 0.1, Рис. 10.2д - 0.017). Добавка ингибитора приводит, наоборот, к возрастанию $t_{инд}$, поскольку активные центры горения, в том числе и возникшие в результате инициирующего импульса, гибнут на молекулах ингибитора и не приводят к осуществлению звеньев цепей до тех пор, пока ингибитор не израсходуется.

Следует различать два случая. Если начальная концентрация активных частиц больше концентрации ингибитора, то ингибитор быстро расходуется за счет взаимодействия с этими активными частицами и не оказывает влияния на дальнейшее развитие процесса воспламенения. В этом случае период задержки слабо зависит от концентрации ингибитора (см. Рис. 10.2 г) и определяется, прежде всего, собственным временем развития процесса воспламенения без ингибитора. Если начальная концентрация активных частиц меньше концентрации ингибитора, то период задержки сильно зависит от концентрации ингибитора (см. Рис. 2 д, е). Этот результат является следствием медленного расходования ингибитора в реакции зарождения цепей.

Из литературы по воспламенению и горению известно, что скорость реакции окисления является резкой функцией начальной температуры [7-10, 43]. Такая зависимость определяется большой энергией активации реакции разветвления цепей. Этот факт является необходимым условием существования критических условий очагового воспламенения и применения для их расчета подхода, разработанного в [52, 53]. Для оценки критического размера очага используем аналитическое выражение для периода задержки воспламенения водорода в воздухе, полученное в **Приложении** (уравнение (10.10)).

Подставим в уравнение (10.3) для критического размера очага воспламенения значения параметров: $T_н$ – 300К, Е = 16.7 ккал/моль, $a \approx 0.8$ см^2/с (для богатой водородо-воздушной смеси [31]). Его решение относительно $t_{инд}$ имеет вид:

$$t_{ind} = \frac{1.56(r_0^{kp})^2}{1+2\Omega^2} \qquad (10.5)$$

где Ω − корень уравнения $-4175 To\ erfc\ \Omega + 1252500\ erfc\ \Omega + T_o^2 = 0$, а T_o - температура очага. Зависимости периода задержки от критического радиуса очага $r_0^{кр}$ при 800К, 1000К, 1500К, 2000К, вычисленные по формуле (10.5), приведены на Рис.10.3.

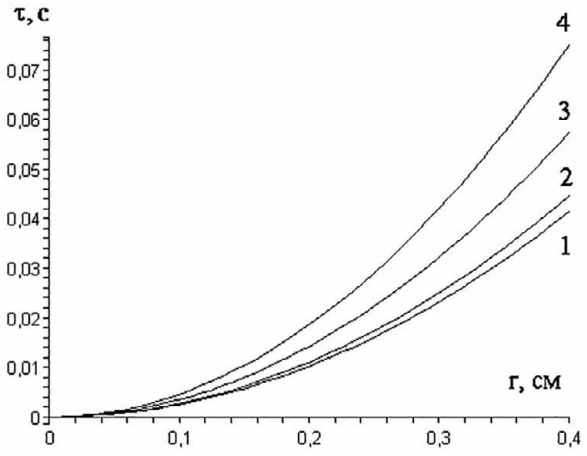


Рис.10.3. Рассчитанные по уравнению (10.5) значения критического радиуса r в зависимости от **τ** для различных значений температур очага: 1– 800К, 2 – 1000К, 3 – 1500К, 4 – 2000К.

Применим полученные результаты для оценки значения начальной концентрации атомов водорода в очаге. Для этого будем использовать как данные экспериментов, приведенные на Рис.10.1д, так и выражения для расчета периода задержки воспламенения водорода в воздухе, полученные в **Приложении** (уравнения (10.8), (10.10)), удовлетворительно описывающие известные из литературы опытные данные. На Рис. 10.4 приведены экспериментальные величины $t_{инд}$ из работы [101] и рассчитанные по уравнению (10.10) для тех же условий. Видно, что уравнение (10.10) для температур <1500К согласуется с экспериментальными данными [101] даже для смеси с содержанием H_2 ниже стехиометрического.

Наименьший диаметр очага, из которого развивается волна горения, по данным Рис.10.1д составляет 0.3 см. Согласно Рис.10.3, такому критическому радиусу очага соответствует величина периода задержки порядка 0.02 с (при T_o=1000К [100]).

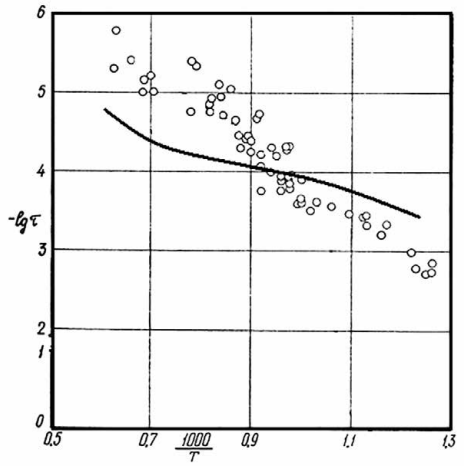


Рис.10.4. Сравнение экспериментальных данных [101] по периодам задержки (точки) для эквимолярной смеси $H_2 + O_2$ (давление 1 атм) и рассчитанных периодов задержки по уравнению (10.10) (сплошная кривая) для $[H]_0$=0, In_0=0, $O_2 = 750.10^{19}/(2\ T_0)$ см $^{-3}$, прочие параметры приведены в тексте.

С другой стороны, при различных начальных концентрациях атомов водорода и заданной концентрации ингибитора *In*=2% период задержки можно рассчитать непосредственно по уравнению (10.8). Результаты этих вычислений приведены на Рис.10.5а.

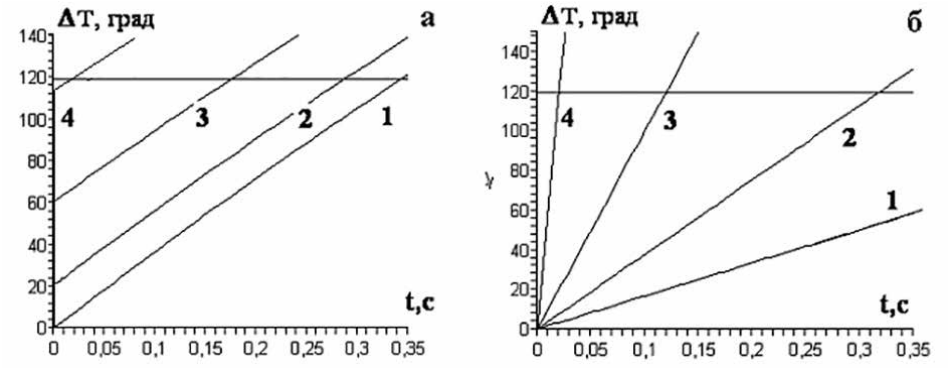


Рис.10.5. Рассчитанные значения периода задержки по пересечению графика уравнения (8) и прямой $\frac{RTo^2}{E} \cong 120$

а) для различных значений $[H]_o$ при заданной концентрации ингибитора *In*=2%, 1 –$[H]_o$ =0, 2 –$[H]_o$ =10^{17} см$^{-3}$, 3 – $[H]_o$ =3.10^{17} см$^{-3}$, 4 - $[H]_o$ =7.10^{17} см$^{-3}$;

б) для различных значений In при заданном значении $[H]_o$ =10^{14} см$^{-3}$ и концентрации ингибитора 4 – *In*=0.5%, 3 – *In*=1%, 2– *In*=2%, 1 - *In*=4%.

В этом случае в качестве периода задержки принимался интервал времени, за который разогрев смеси становился равным одному характерному интервалу $\frac{RTo^2}{E}$. Этот интервал при используемых в расчетах значениях E = 16.7 ккал/моль и T_o=1000K равнялся 120^0. Из данных Рис.10.5а следует, что такому периоду задержки (0.02 с) соответствует значение начальной концентрации атомов водорода равное ~ 7.10^{17} см$^{-3}$, т.е. имеющее разумный порядок величины.

Как следует из Рис.10.5а, при начальных концентрациях атомов H в смеси, больших 10^{16} см$^{-3}$ в процессе разогрева можно выделить две стадии: быструю стадию, когда скорость тепловыделения определяется рекомбинацией с участием атомов водорода, находящихся в исходной смеси, и медленную, связанную с тепловыделением в реакции окисления водорода.

Для изучения влияния начальной концентрации ингибитора на критический размер очага и, соответственно, на величину критической энергии зажигания проводился расчет изменения разогрева смеси во времени по уравнению (10.8) при различных начальных концентрациях ингибитора *In* и заданной концентрации атомов водорода $[H]_o$ =10^{14} см$^{-3}$. Концентрация ингибитора *In* выбиралась таким образом, чтобы было выполнено неравенство $[In] > [H]_o$. Результаты этих вычислений приведены на Рис.10.5б. Также как и для Рис.10.5а, в качестве периода задержки принимался интервал времени, за который разогрев смеси становился равным одному характерному интервалу $\frac{RTo^2}{E}$,

Как видно из рисунка Рис.10.5б, возрастание концентрации ингибитора с 0.5% до 1% приводит к увеличению периода задержки с 0.02 с до 0,12

с, а с 1%, до 2% с 0.12 с до 0,32 с. Такие небольшие добавки ингибитора (с 0.5% до 2%) соответствует изменению критического размера очага и, соответственно, минимальной энергии зажигания в ~ 6.25 раза.

Выводы.

Проведено численно - аналитическое рассмотрение задачи об очаговом цепно-тепловом взрыве в модельной реакции окисления водорода в присутствии химически активных добавок (ингибиторов).

Показано, что одними из основных параметров, определяющих критические размеры локального источника зажигания, являются температура в зоне очага, количество активных центров горения, создаваемых локальным источником и наличие активных химических добавок в горючей газовой смеси.

Сопоставление с экспериментальными данными показало применимость развиваемого подхода для анализа критических условий очагового воспламенения в горючих газовых смесях.

Приложение

Аналитическое определение $t_{инд}$ водородо-воздушной смеси при атмосферном давлении.

Рассмотрим механизм РЦП окисления водорода, описанный выше. Пусть в течение t_i можно пренебречь расходованием исходных реагентов. Тогда справедливы соотношения:

$$\frac{dH(t)}{dt} = l_0 + l_1 H(t) - 2k_{11} M H(t)^2 \qquad (10.6)$$

$$C_p \rho \frac{dT(t)}{dt} = Q_1 k_6 O_{20} M H(t) + Q_2 k_{11} M H(t)^2$$

где $l_0 = k_1 H_{20} O_{20}$ и $l_1 = 2k_2 O_{20} - k_5 In_0 - k_6 O_{20} M$, H_{20}, O_{20} и In_0 – начальные концентрации исходных компонентов и ингибитора, C_p – мольная теплоемкость при постоянном давлении, ρ - плотность. Положим в первом уравнении системы (10.6)

$$H(t) = \frac{1}{k_{11} M y(t)^2} \frac{dy(t)}{dt} \quad \text{тогда получаем} \quad \frac{d^2 y(t)}{dt^2} = l_0 k_{11} M y(t) + l_1 \frac{dy(t)}{dt}$$

Его решение при начальном условии H(0) = Ho (точечный источник генерирует атомы водорода)

$$H(t) = \frac{-\xi_1 \exp(\xi_1 t) m + n \xi_2 \exp(\xi_2 t)}{k_{11} M \left(-\exp(\xi_2 t) m + n \exp(\xi_2 t)\right)}$$

где

$$\xi_1 = \frac{1}{2} l_1 + \sqrt{l_1^2 + 4 k_{11} M l_0}, \xi_2 = \frac{1}{2} l_1 - \sqrt{l_1^2 + 4 k_{11} M l_0}, m = \xi_1 - k_{11} HoM, n = \xi_2 - k_{11} HoM$$

Интегрирование второго уравнения системы для T(0) = To дает:

$$T(t) = To + \left(\frac{(\xi_1 + \xi_2)\beta}{2\xi_1^2 \xi_2^2} + \frac{Q_1 k_6 O_2}{k_{11} M \rho C_p} \right) \ln \left(\frac{-\exp(\xi_1 t) m + n \exp(\xi_2 t)}{n - m} \right) - \qquad (10.7)$$

$$\frac{\beta t}{2\xi_1 \xi_2} - \frac{\beta mn(\xi_2 - \xi_1)\left(\exp(\xi_1 t) + \exp(\xi_2 t)\right)}{2(n-m)\xi_1^2 \xi_1^2 \left(-\exp(\xi_1 t) m + n \exp(\xi_2 t)\right)}$$

где

$$\beta = \frac{Q_2}{C_p \rho k_{11} M}$$

Будем считать, согласно [102], что период задержки истекает, когда саморазогрев превышает один характеристический интервал, а именно $\Delta T = T(t) - T_0 = \frac{RTo^2}{E}$. В качестве энергии активации рассматриваем энергию активаций реакции линейного разветвления (k_2), как лимитирующей стадии.

В периоде задержки можно пренебречь концентрацией накопившихся атомов водорода. Кроме того, прямой расчет показывает (см.ниже), что можно пренебречь также членом $\frac{\beta t}{2\xi_1 \xi_2}$. Уравнение (10.7) при подстановке величин ξ_1 и ξ_2 приобретает вид:

$$\frac{RTo^2}{E} = \Delta T = \left(\frac{\beta l_1}{2k_{11}^2 M^2 l_0^2} + \frac{Q_1 k_6 O_2}{k_{11} M \rho C_p} \right) \ln \left(- \frac{-\exp\left(\left(l_1 + \frac{k_{11} M l_0}{l_1} \right) t \right) \left(-\xi_2 + k_{11} HoM \right) + \left(-\xi_1 + k_{11} HoM \right) \exp(\xi_2 t)}{\left(l_1 + \frac{2k_{11} M l_0}{l_1} \right)} \right) \qquad (10.8)$$

Упростим уравнение (10.8) для того, чтобы можно было получить уравнение для периода задержки в явном виде:

$$\frac{RTo^2}{E} = \Delta T = \left(\frac{\beta l_1}{2k_{11}^2 M^2 l_0^2} + \frac{Q_1 k_6 O_2}{k_{11} M \rho C_p} \right) \ln \left(\frac{\exp(l_1 t) k_{11} M \left(Hol_1 + l_0 \right)}{l_1^2} + 1 - \frac{k_{11} M H_0}{l_1} - \frac{k_{11} M l_0 t}{l_1} \right) \qquad (10.9)$$

Далее рассчитаем величину RT_0^2 / E для заданных условий (To=1000K, E = 16.7 ккал/моль): $RT_0^2 / E \cong 120$. Точка пересечения графика (10.10, см.ниже) с прямой *y*=120 и даст искомое значение периода задержки $t_{инд}$ (Рис.10.4 а,б). Из рисунка видно, что величина периода задержки зависит как от количества активных центров, введенных в горючую смесь при инициировании, так и от содержания ингибитора в горючей смеси. Решаем уравнение (10.9) относительно t, подставляя $\frac{RTo^2}{E}$ вместо ΔT. Тогда по определению t = $t_{инд}$ - величине периода задержки.

Получаем: (10.10)

$$t_{инд} = \frac{1}{k_{11} M l_0 l_1} \left(LambertW\left(-\frac{Hol_1 + l_0}{l_0} \right) \exp\left(\frac{-l_1 \left(l_1 \exp\left(\frac{RTo^2}{E\alpha} \right) - l_1 - k_{11} MHo \right)}{k_{11} M l_0} \right) k_{11} M l_0 + l_1^2 \left(\exp\left(\frac{RTo^2}{E\alpha} \right) - 1 \right) + k_{11} MHol_1 \right)$$

В уравнении (10.11) по определению LambertW(x)+exp(LambertW(x)) = x

$$\alpha = \left(\frac{\beta l_1}{2k_{11}^2 M^2 l_0^2} + \frac{Q_1 k_6 O_2}{k_{11} M \rho C_p} \right)$$

Укажем, что результаты расчета по уравнениям (10.8) - (10.10) практически совпадают.

В следующем параграфе на основании изложенного выше материала предложен эффективный ингибитор горения метана и установлены пределы применения ингибиторов газового горения в практических приложениях.

§ 11. Механизм действия добавок CF_2Cl_2 на горение водорода и метана в кислороде и воздухе

Изучение процессов горения с участием фторуглеродов (хладонов) представляет как научный, так и практический интерес. Научный интерес связан с установлением механизма ингибирования пламени фторуглеродами. Практический интерес вызван тем, что фторуглероды являются как хладагентами, так и эффективными подавителями воспламенения огнеопасных газовых смесей и в недавнем прошлом широко использовались для обеспечения безопасности персонала и оборудования [1, 91, 103]. Использование этих соединений осложнено Монреальским соглашением по ограничению применения якобы озоноразрушающих веществ, к числу которых отнесены эффективные ингибиторы горения – фторхлоруглероды. Однако озоновая дыра над Антарктидой, обнаруженная в 1985 году, остается столь же большой, как это было, когда Монреальское соглашение было подписано в 1987.

Научный интерес к фторхлоруглеродам связан с установлением химической природы реакций, вызывающих подавление горения, которое называется ингибированием, если эффективность добавки наблюдается при её содержании в 10 раз меньше чем горючего. Механизм ингибирования пламени хладонами до конца не изучен. Известно, что горение и взрыв относятся к разветвлённо-цепным процессам, в которых в результате цикла реакций (звена цепи) происходит размножение активных центров горения [11, 104]. Если в зону протекания химической реакции окисления ввести добавки, которые связывают активные центры, то происходит обрыв цепей и, как следствие, ингибирование реакции. Укажем, что реакция (или их совокупность) разветвления в процессе горения метана достоверно не установлена, а механизм, удовлетворительно описывающий этот процесс, должен включать не менее 130 элементарных стадий [105].

Таким образом, обрыв с участием молекулы ингибитора может быть достаточно эффективен, если эта молекула реагирует с активным центром, участвующим в реакции разветвления [11, 106] или продолжения [11,107] реакционной цепи. Убедиться в этом можно только на основе непосредственного измерения скорости реакции этого активного центра с ингибитором кинетическими или спектроскопическими методами. Другая возможность установления химической природы реакций, отвечающих за разветвление

и обрыв реакционных цепей, заключается в анализе предельных явлений при ингибировании газовых пламён, поскольку эти явления обусловлены конкуренцией процессов разветвления и гибели активных центров в реакции с ингибитором. В [108] показано, что наиболее эффективным ингибитором из "озонобезопасных" является C_4F_{10}, его минимальная эффективная концентрация составляет 6%. Однако при этом концентрация метана в стехиометрической смеси составляет около 9%, т.е. концентрация горючего сравнима с концентрацией ингибитора. Представляет интерес выяснить эффективность "запрещённых" хлорсодержащих фреонов на горение водорода и метана, поскольку, как видно из сказанного выше, хлорфторуглероды не имеют отношения к разрушению озоносодержащего слоя.

Отметим, что установление механизма ингибирования хладонами в случае реакции окисления водорода или окисления CO в присутствии водорода является сравнительно понятной задачей, поскольку реакция разветвления цепей в этих процессах известна: H. + O_2 → O.. + OH. (точка означает свободную валентность) [11]. В этой реакции участвуют атомы H, поэтому конкурирующей реакцией обрыва может быть реакция этих же атомов с хладоном или продуктами его распада, поскольку гибель O.. или OH. не приводит к обрыву цепи; при обрыве только OH. даже сохраняется разветвление. Однако, в [24] показано, что роль атомов водорода в окислении углеводородов не является определяющей и заключается, по крайней мере, в участии в более длинных цепях, чем при окислении водорода, поэтому нет оснований полагать, что атомы H играют ведущую роль в процессе окисления метана.

В настоящем параграфе использованы новые методы дистанционного изучения процессов горения и взрыва, основанные на оптоэлектронных устройствах. Одновременное использование дистанционных сенсоров с традиционными лабораторными устройствами существенно расширяет объем получаемых результатов. Следует отметить, что современные сенсоры, такие как гиперспектральные приборы, обладают совершенно уникальными возможностями проводить 4D измерения отраженного, рассеянного или излученного света (регистрируются 1-время, 2-длина волны, 3-интенсивность спектра на данной длине волны, 4-координата излучающего фрагмента источника света [109]). Гиперспектрометр позволяет одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат. При этом число спектральных и пространственных каналов может варьироваться от сотен до тысячи. Этот метод успешно дополняется методом скоростной цветной фотосъемки [110]. Последний метод позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности, таких как переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру и т. п. [111].

Целью настоящего параграфа являлось получение новых данных о газодинамических особенностях и химическом механизме действия ингибирующих добавок на процесс горения на примере исследования эффективности ингибирования окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах небольшими количествами дифтордихлорметана CF_2Cl_2 и обнаружение в этом процессе колебательно-возбуждённых молекул $\overset{\cdot}{H}F$ (ν=2,3) с использованием цветной скоростной киносъемки и гиперспектрометрических измерений.

Экспериментальная часть

В экспериментальной установке для регистрации излучения использовались гиперспектрометры и скоростная цветная фотокамера. Проводились эксперименты по анализу оптических спектров горения водорода и метана в кислороде и воздухе при атмосферном и пониженном давлении.

На рис. 11.1 приведена схема экспериментальной установки.

Реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и оборудован разборными крышками и оптическим окном из лейкосапфира. Опыты проводили при начальной комнатной температуре. Откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления и осуществляли инициирование искрой между двумя медными электродами (1.5 Дж). В экспериментах с составлением горючей смеси непосредственно в реакторе компоненты смеси напускали, начиная с компонента с наименьшей концентрацией.

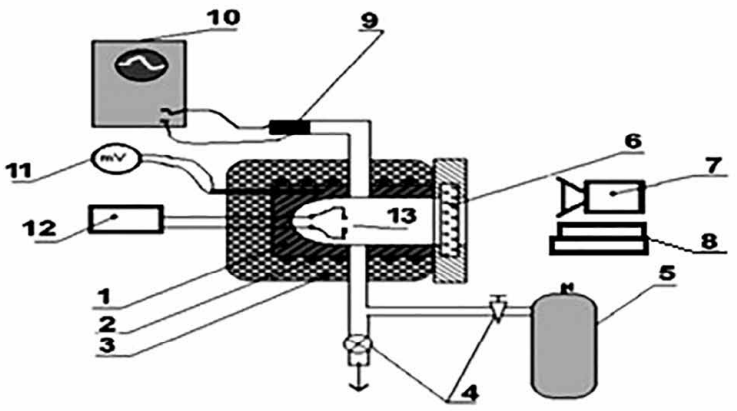


Рис. 11.1. Схема экспериментальной установки: 1– реактор из нержавеющей стали, 2 - электронагреватель, 3 - тепловая изоляция, 4 - клапаны, 5 – буферный объем высокого давления, 6 - оптическое окно, 7 – цифровая кинокамера, 8 – сборки гиперспектрометров ВИД-3 и БИК (см. ниже), 9 - манометр, 10 - АЦП преобразователь и компьютер для получения и накопления данных, 11 - цифровой милливольтметр, 12 – источник питания, 13 – искровой промежуток.

Давление в процессе горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика ‘Карат-ДИ’, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-1} Торр. Давление в реакторе регистрировали образцовым вакуумметром, а в буферном объёме – образцовым манометром. Газы (H_2, O_2, CH_4, CF_2Cl_2) использовали марки “хч”. Регистрацию процесса горения осуществляли гиперспектрометрами, а также цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro через оптическое окно в съемной крышке (Рис.11.1). Использовали гиперспектрометры видимого 400 - 100 нм (ВИД) [112] и ближнего инфракрасного диапазона 900 -1800 нм (БИК) [113].

Опыты были выполнены с газовыми смесями (H_2 + воздух)стех+ 10% CF_2Cl_2 , (CH_4 + воздух)стех + 0÷10% CF_2Cl_2, $(H_2 + O_2)_{стех}$+ 10%÷15% CF_2Cl_2, $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 10%÷15% CF_2Cl_2.

Результаты и обсуждение

Было установлено, что 10% добавка CF_2Cl_2 не оказывает заметного ингибирующего действия на горение заранее перемешанной смеси H_2 - воздух в согласии с [26]. Поскольку константа скорости реакции k (H+ CF_2Cl_2) = (3.3 ± 0.5)× 10^{-10} $см^3$ $молек^{-1}$ $с^{-1}$ [114], то атомы водорода почти при каждом соударении погибают на молекулах хладона. Наблюдаемое слабое ингибирование означает, что молекулы CF_2Cl_2 участвуют также в конкурирующих реакциях развития реакционных цепей.

Однако, 1% добавка CF_2Cl_2 в заранее перемешанной стехиометрической смеси метана с воздухом полностью подавляет инициированное воспламенение. Проводили эксперименты по приготовлению газовой смеси непосредственно в реакторе. При этом было установлено, что горючая смесь, приготовленная напуском 1% CF_2Cl_2 и затем стехиометрической смеси CH_4 - воздух до общего давления 1 атм, не воспламеняется. Однако если смесь приготовить в обратном порядке (сначала напускают стехиометрическую смесь CH_4 - воздух, а затем CF_2Cl_2 до 1 атм), то воспламенение происходит уже при концентрации 4% CF_2Cl_2 (Рис.11.2 а, б).

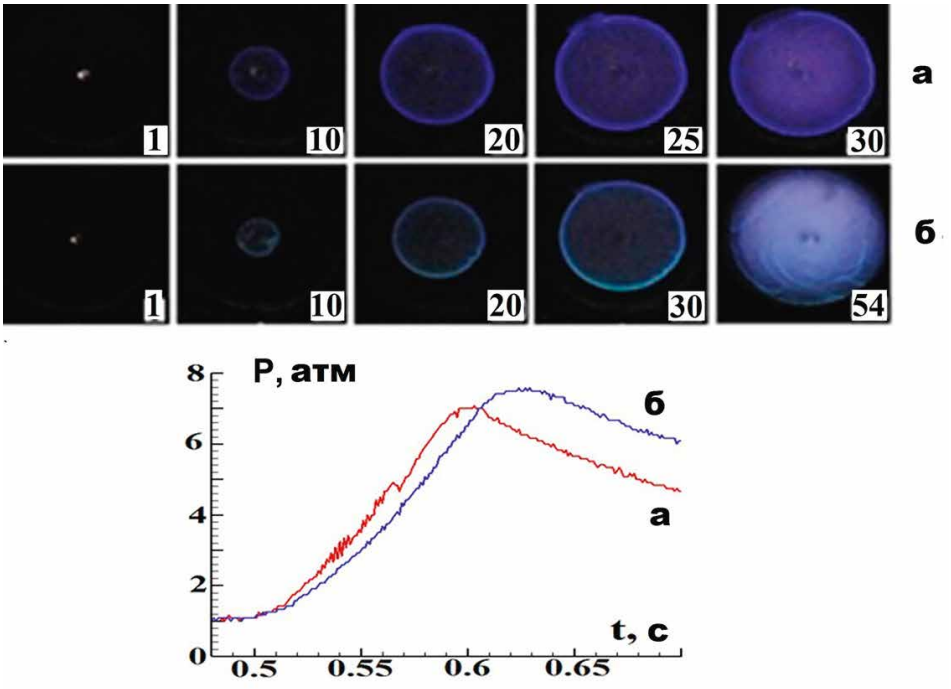


Рис.11.2. Скоростная съемка распространения инициированного искровым разрядом фронта пламени в газовой смеси: а) $(CH_4 + воздух)_{стехиом}$, начальное давление 1 атм,
б) $(CH_4 + воздух)_{стехиом}$ + 4% CF_2Cl_2. Сначала напускали смесь метана с воздухом, затем 4% CF_2Cl_2 до 1 атм. Смесь. приготовленная в обратном порядком порядке, не горит. Снизу - осциллограммы изменения давления при инициированном воспламенении смесей а) и б).
Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования, 600 кадров/с.

В присутствии хладона скачок давления выше, чем в его отсутствие (Рис.11.2 справа сверху). Поскольку этот скачок связан с выделением тепла в реакции окисления [22], то это означает, что при окислении метана в присутствии хладона выделяется дополнительное тепло.

Таким образом, измеренные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется как порядком смешения, так и геометрией установки, т.е. газодинамическими факторами.

Было обнаружено, что в реакторе, не обработанном воспламенениями, можно осуществить инициированное воспламенение заранее перемешанной смеси $(CH_4 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ + 1% CF_2Cl_2; только через 30 мин откачки можно воспламенить эту смесь, но при 1.5 атм. Таким образом, даже небольшие количества продуктов реакции, например, паров воды, оказывают значительное воздействие на величину предела инициированного воспламенения. Видимая скорость пламени на пределе ниже скорости пламени неингибированной смеси, при этом фронт пламени имеет ячеистый характер. Из Рис.11.2 (снизу) видно, что распространение пламени сопровождается осцилляциями давления пламени, т.е. имеет неустойчивый характер.

Осцилляции давления и ячеистый характер пламени указывают на близость реакционной смеси, содержащей 1% CF_2Cl_2, к пределу инициированного воспламенения [1, 11, 22]. При этом CF_2Cl_2 является не разбавителем, а эффективным ингибитором, действующая концентрация которого ниже концентрации горючего (9.5% в стехиометрической смеси метана с воздухом) почти в 10 раз. Таким образом, в условиях одной и той же установки концентрационный предел воспламенения смеси $(H_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии CF_2Cl_2 превышает 10%, при этом концентрационный предел воспламенения смеси $(CH_4 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ составляет 1% CF_2Cl_2. Это означает, в согласии с [24, 115], что в работе получено дополнительное доказательство того, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу.

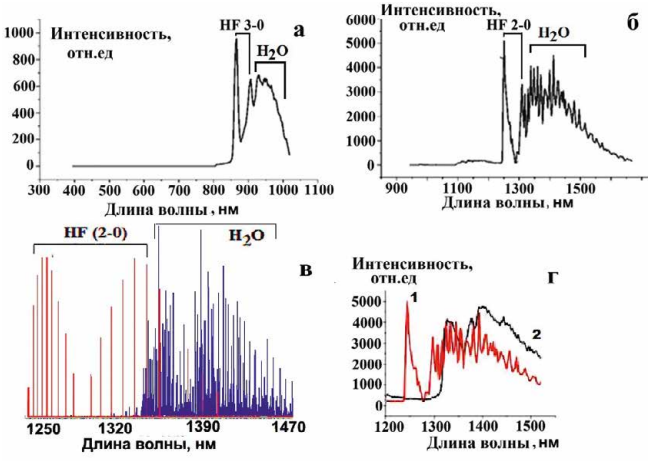


Рис. 11.3. Спектры горения смеси $(H_2 + O_2)_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 при общем давлении 1.5 атм в видимой а) и ближней ИК области б), зарегистрированные гиперспектрометрами, в) – положение излучательных полос HF (2-0) и H_2O в ближней ИК-области по данным [21], г) – спектр излучения в ближней ИК области смеси $(H_2 + O_2)_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 (1), наложенный на спектр излучения смеси $(H_2 + O_2)_{\text{стех}}$ (2).

На Рис. 11.3 представлены спектры горения смеси $(H_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 в видимой и ближней ИК области. Из Рис. 11.3а видно, что наиболее интенсивные полосы находятся в спектральном интервале 850 – 1000 нм и по литературным данным относятся к переходу HF (ν=3) [116]. Отметим, что в ингибированном пламени разогрев во фронте пламени меньше, и линии щелочных металлов Na и K, характерные для горячих пламён, слабоинтенсивны. На Рис. 11.3б представлен спектр горения смеси $(H_2\text{- воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 в ближней ИК области. Проведём отнесение полос, используя литературные данные [117], представленные на Рис. 11.3в. Из сравнения Рис. 11.3б и Рис. 11.3в следует, что полосы при 1.25 мкм и 1.32 мкм принадлежат колебательно-возбуждённым молекулам HF (ν=2). Широкая полоса с максимумом 1.4 мкм обусловлена излучением H_2O [117]. Это отнесение иллюстрирует Рис. 11.3г, на котором представлен спектр воспламенения смеси $(H_2\text{- воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 (красный), в ближней ИК области наложенный на спектр воспламенения смеси $(H_2\text{-воздух})_{\text{стех}}$. Видно, что этот рисунок хорошо моделирует спектр, приведённый на Рис. 11.3в.

Таким образом, в продуктах реакции горения смеси $(H_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ в присутствии 10% CF_2Cl_2 обнаружены молекулы HF (ν=2) и (ν=3). Отметим, что молекулы HF в основном колебательном состоянии в этой реакции были обнаружены в [118], молекулы HF (ν=3) были обнаружены нами при ингибировании газофазного окисления природного газа перфтордекалином ($C_{10}F_{18}$) [119]. Как упоминалось выше, реакция, в которой может выделиться достаточно энергии (11100 $см^{-1}$ = 1.38 eV = 37 ккал/моль), чтобы обеспечить колебательное возбуждение молекул HF до состояния (ν=3) в практически термонейтральной реакции [114, 119, 120]:

$$H + CF_2Cl_2 \rightarrow HF + CFCl_2 \qquad (11.1)$$

Однако выше было показано, что активные центры горения метана и водорода, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу, т.е. реакция (11.1) при горении метана должна быть несущественна.

Для увеличения чувствительности методики путем добавления бóльшего количества хладона были использованы кислородные смеси вместо воздушных газовых смесей. Поскольку гиперспектральные измерения позволяют получать в процессе горения зависимость спектров от времени, то мы использовали возможность связать эти спектры с изменением давления в реакторе.

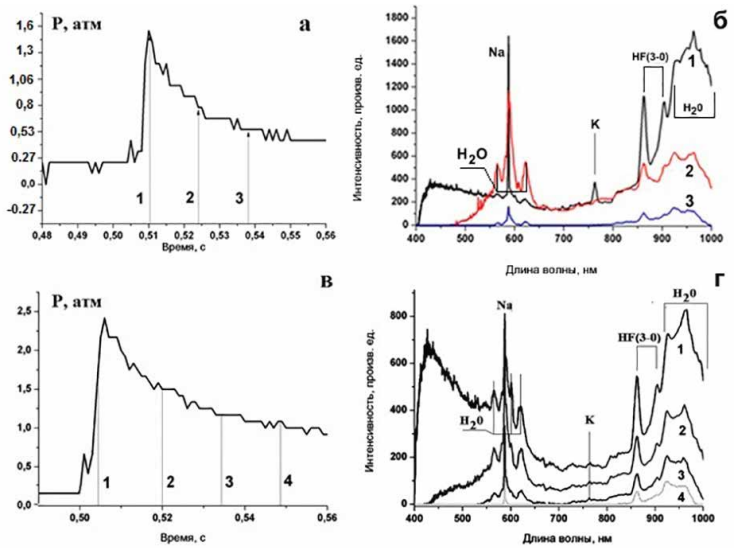


Рис. 11.4. а) осциллограмма давления в реакторе при горении смеси $(H_2 + O_2)_{стех}$ + 10% CF_2Cl_2 при первоначальном давлении в реакторе 150 мм рт. ст. Тонким вертикальным линиям соответствуют спектры на Рис. 11.4б.

б) зависимость относительных интенсивностей спектров в видимой области от времени для смеси $(H_2 + O_2)_{стех}$ + 10% CF_2Cl_2, измеренные гиперспектрометром БИК для давления 150 Торр, спектры соответствуют цифрам на Рис. 11.4а .

в) осциллограмма давления в реакторе при горении смеси $(CH_4 + O_2)_{стех}$ + 10% CF_2Cl_2 при первоначальном давлении в реакторе 200 Торр Тонким вертикальным линиям соответствуют спектры на Рис. 11.4г.

г) зависимость относительных интенсивностей спектров в ближней ИК-области от времени для смеси $(CH_4 + O_2)_{стех}$ + 10% CF_2Cl_2, измеренные гиперспектрометром БИК для давления 200 Торр, спектры соответствуют цифрам на Рис. 11.4в.

На Рис. 11.4а показана зависимость давления в реакторе от времени для смеси для процесса горения смеси $(H_2 + O_2)_{стех}$ + 10% CF_2Cl_2 при первоначальном давлении в реакторе 150 Торр, при этом тонким вертикальным линиям Рис. 11.4а соответствуют последовательности спектров в видимой области (гиперспектрометр ВИД), приведённые на Рис. 11.4б. Цифры на этом рисунке означают последовательные временные кадры, регистрируемые гиперспектрометром.

На Рис. 11.4в показана зависимость давления в реакторе от времени для смеси для процесса горения смеси $(CH_4 + O_2)_{стех}$ + 10% CF_2Cl_2 при первоначальном давлении в реакторе 100 Торр, при этом тонким вертикальным линиям рис. 4в соответствуют последовательности спектров в видимой области (гиперспектрометр ВИД), приведённые на Рис. 11.4г. Обратим внимание на то, что в горячих продуктах реакции регистрируются также линии щелочных металлов – Na и K (Рис. 11.4б, г спектры 2-4). Из Рис. 11.4 видно также, что в момент времени, соответствующий максимальной скорости химического превращения (Рис. 11.4а линия 1) в видимом спектре горения водорода и метана наблюдаются полосы воды в областях 600 и 950 нм [115] и полосы HF (ν=3) (Рис. 11.4 б, г). Поскольку молекулы HF (ν=3) при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химиче-

ского превращения, этот факт является указанием на то, что реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют непосредственно с процессом развития реакционных цепей. При горении водорода, как видно из Рис. 11.4 б, реакции с участием молекул CF_2Cl_2 не приводят к химическому ингибированию, т.е. эти молекулы участвуют также в конкурирующих реакциях развития реакционных цепей.

В последующих опытах проводили сравнение интенсивностей излучения HF при горении водорода и метана в присутствии активной добавки. В описанных ниже экспериментах были использованы газовые смеси $2H_2 + O_2$ + 10%÷15% CF_2Cl_2 и $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 10%÷15% CF_2Cl_2. Исследовали изменение интенсивностей сигнала HF (ν=2) и (ν=3) в зависимости от концентрации CF_2Cl_2. На Рис. 11.5 приведены спектры излучения смесей $(H_2 + O_2)_{стех}$+ 10% и 15% CF_2Cl_2 и $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 10% и 15% CF_2Cl_2, полученные для спектральных интервалов 400 - 1050 нм (Рис. 11.5 а, б) и 970 -1700 нм (Рис. 11.5 в, г) при начальном давлении 100 Торр. Из последовательности спектров во времени для каждого эксперимента был выбран спектр с максимальной интенсивностью. Из Рис. 11.5 видно, что излучение молекул HF (ν=2, 3) наблюдается при горении стехиометрической смеси метана с кислородом в присутствии 10% CF_2Cl_2, при этом максимальная интенсивность полос HF (ν=2, 3) при горении метана в кислороде даже выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона.

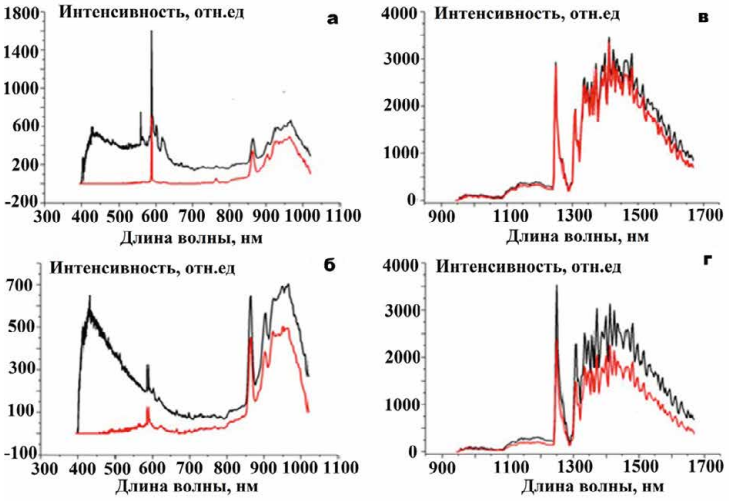


Рис. 11.5. Спектры излучения при воспламенении смесей
а) $(H_2 + O_2)_{стех}$+ 10% CF_2Cl_2 и $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 10% CF_2Cl_2 , полученные для спектрального интервала 400 - 1050 нм,
б)) $(H_2 + O_2)_{стех}$+ 15% CF_2Cl_2 и $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 15% CF_2Cl_2, полученные для спектрального интервала 400 - 1050 нм ,
в) $(H_2 + O_2)_{стех}$+ 10% CF_2Cl_2 и $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 10% CF_2Cl_2, полученные для спектрального интервала 970 -1700 нм,
г) $(H_2 + O_2)_{стех}$+ 10% CF_2Cl_2 и $(CH_4 + O_2)_{стех}$+ 10% CF_2Cl_2, полученные для спектрального интервала 970 -1700 нм .
Начальное давление 100 Торр. Из последовательности спектров во времени для каждого эксперимента выбран спектр с максимальной интенсивностью.

Трудно ожидать, что максимальная концентрация атомов H в ходе горения CH_4 выше, чем при горении H_2. Более того, активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, различны. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2, приводящая к образованию HF (v=2, 3) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором горения метана, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

Сведения по константам скорости элементарных реакций, имеющиеся в литературе, ограничены и противоречивы. Известно, что скорость реакции атомов кислорода в основном состоянии с хладоном [121]

$O^1D + CF_2Cl_2 \rightarrow 2Cl + \text{продукты}$ $k = 1.2.10^{-10}$ см^3 молек$^{-1}$ с$^{-1}$ (11.2)

т.е. (11.2) является достаточно быстрой реакцией, однако в этой реакции не образуется HF.

В работе [122] дана оценка скорости реакции (в [123], однако, утверждается, что эта реакция практически не идёт)

$OH + CF_2Cl_2 \rightarrow$ продукты ($CClF_2 + HOCl$) $k = 1.0\times 10^{-12}$ см^3 молек$^{-1}$с$^{-1}$ (11.3)

И в этой быстрой реакции образование HF не рассматривается. Однако, если бы молекулы HF возникали в этой реакции (например, в почти термонейтральной реакции $OH + CF_2Cl_2 \rightarrow COFCl + HF + Cl$ [120]), это не могло бы объяснить слабое ингибирование хладоном окисления водорода и сильное ингибирование окисления метана. То есть, учёт реакций основных носителей цепей окисления водорода с фреоном не позволяет объяснить сильное ингибирование окисления метана. Это означает, что за сильное ингибирование отвечает активный центр, входящий в механизм горения метана, но не водорода.

Рассмотрим возможные реакции радикала CH_3. В реакции отрыва хлора из CCl_4, $CFCl_3$ и CF_2Cl_2 радикалами CH_3 при 128 °C [124] величины скорости, полученные для этих трех реакций, находятся в отношении 1:24:126. Данные работы [125] позволяют оценить константу скорости реакции (если результаты [124, 125] верны)

$CH_3 + CF_2Cl_2 \rightarrow$продукты (11.4)

В [125] измерены константы скорости реакций

$CH_3 + CCl_4 \rightarrow CH_3Cl + CCl_3$ 10^9 exp(-10000/RT) см^3 моль$^{-1}$ с$^{-1}$ (11.5)

$CH_3 + CCl_3Br \rightarrow CH_3Br + CCl_3$ 10^8 exp(-3500/RT) см^3 моль$^{-1}$ с$^{-1}$ (11.6)

Оценка скорости реакции (11.4) составит $k(11.4) \approx 126 * k(11.5)$, в предположении, что энергия активации константы скорости реакции (11.4) составит некоторую среднюю величину из энергий активации реакций (11.5) и (11.6), т.е $k(11.4) \approx 10^9$ exp(-5000/RT) см^3 моль$^{-1}$ с$^{-1}$. Полученная величина соответствует сравнительно медленной реакции, которая не может отвечать за эффективное ингибирование реакции газофазного окисления метана.

Следует отметить также, что полностью фторированные углеводороды являются худшими ингибиторами, чем CF_2Cl_2. Например, как указано выше, наиболее эффективным ингибитором из “озонобезопасных” является C_4F_{10}, его минимальная эффективная концентрация составляет 6% [108]. Кроме того, мы ранее показали, что октадекафтордекагидронафталин (“ис-

кусственная кровь" $C_{10}F_{18}$) в количестве 0.9% не ингибирует полностью окисление стехиометрической метано-воздушной смеси; для полного ингибирования требуется дополнительно разбавить эту смесь углекислым газом в количестве 15% [126]. Это означает, что, как и в случае окисления водорода, за ингибирование окисления метана CF_2Cl_2 отвечает некоторый цикл реакций, природа которых, также как и величины констант скорости этих реакций, требует существенного уточнения.

Выводы к § 11.

Установлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования процессов окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах добавками дифтордихлорметана CF_2Cl_2, а именно показано, что измеренные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных горючих смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется порядком смешения реагентов и геометрией установки.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано- воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2. Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. В продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии CF_2Cl_2 впервые обнаружены колебательно-возбуждённые молекулы HF (ν=3) и HF (ν=2). Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос HF (ν=3) и HF (ν=2) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2, приводящая к образованию HF (ν=2,3) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

Заключение

В настоящем разделе описан приближенный аналитический метод оценки эффективности воздействия ингибитора на скорость и пределы распространения пламени для богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых добавок пропена и изобутена. Метод основан на модели узкой реакционной зоны и учитывает особенности разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода. Этим методом показано, что возникновение пределов распространения пламени при увеличении содержания активной добавки связано с наличием положительной обратной связи между скоростью фронта и количеством активных центров горения, гибнущих в реакции с ингибитором. В соответствии с данной обратной связью влияние ингибирующей добавки приводит к понижению температуры горения и уменьшению скорости пламени. Полученное аналитическое выражение использовано для обработки экспериментальных данных по пределам горения водородо-воздушных смесей в присутствии добавок.

Предложен механизм возникновения верхнего концентрационного предела распространения пламени в водородо –воздушных и водородо – кислородных смесях при атмосферном давлении, основанный на учете эффективных потерь тепла в реакции тримолекулярного обрыва цепей. С использованием приближенного аналитического метода, основанного на модели узкой реакционной зоны и учитывающего особенности разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода, проведен расчет концентрации водорода на верхнем концентрационном пределе.

С помощью цветной скоростной цифровой киносъемки изучены закономерности распространения ламинарного сферического пламени в стехиометрических смесях водорода, метана и пентана с воздухом в присутствии добавок при атмосферном давлении в бомбе постоянного объема. Показано, что при разбавлении горючих углеводородных смесей добавками CO_2 и Ar время формирования устойчивого фронта пламени увеличивается, при этом воздействие добавок углекислого газа на горение углеводородов сильнее, чем аргона. Установлено, что действие малой химически активной добавки CCl_4 на горение углеводородов, а также пропилена на горение водорода приводит к резкому увеличению времени формирования и уменьшению скорости распространения фронта ламинарного сферического пламени. Обнаружено возникновение ячеистых пламен в разбавленных инертными добавками стехиометрических смесях углеводород-воздух.

Осуществлено двумерное численное моделирование влияния гетерогенной рекомбинации и гетерогенного инициирования на особенности распространения пламени в водородо-воздушных смесях при различных граничных условиях и отношениях горючее-окислитель при атмосферном давлении.

Установлено, что пламена бедных (6-10%H_2) водородо-воздушных смесей на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Показано, что для получения в расчете ячеек при H_2 <10% с учетом силы тяжести удовлетворительно приближение Бус-

синеска; расчеты по модели Буссинеска в отсутствие силы тяжести не дают образования ячеек. Показано, что погрешность экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности верификации результатов численного счета.

Методом скоростной цветной киносъемки изучено пространственное развитие цепного самовоспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутилена с кислородом при общем давлении 10-100 Торр и Т = 750 – 1000К. Установлено, что особенности пространственного развития цепного процесса определяются состоянием поверхности реактора и временем прогрева горючей смеси. Осуществлено численное моделирование полученных результатов.

Методом скоростной цветной киносъемки изучено пространственное развитие цепного воспламенения смесей пропана и пентана с воздухом кислородом при общем давлении 1 атм и Т = 600 -800 К. Установлено, что особенности пространственного развития цепного процесса воспламенения определяются состоянием поверхности реактора. Показано, что очаг (или очаги) воспламенения возникает у поверхности реакционного сосуда; фронт пламени от очага распространяется в объем с нормальной скоростью, соответствующей температуре реактора и составу горючей смеси.

Методом скоростной цветной киносъемки изучено пространственное развитие цепного воспламенения смесей водорода с воздухом при общем давлении 1 атм и Т = 600 -800 К. Установлено, что особенности пространственного развития цепного процесса воспламенения определяются состоянием поверхности реактора. Установлено, что третий предел горения водорода ингибируется пропеном и зависит от материала поверхности реактора. Показано, что очаг (или очаги) воспламенения возникает у поверхности реакционного сосуда. Установлено, что процесс воспламенения водорода и исследованных углеводородов при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение полусферического фронта пламени, т.е. включает в себя стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Такой процесс соответствует зажиганию химически активной нагретой поверхностью. Проведено численно - аналитическое рассмотрение задачи об очаговом цепно-тепловом взрыве в модельной реакции окисления водорода в присутствии химически активных добавок (ингибиторов). Показано, что одними из основных параметров, определяющих критические размеры локального источника зажигания, являются температура в зоне очага, количество активных центров горения, создаваемых локальным источником и наличие активных химических добавок в горючей газовой смеси. Сопоставление с экспериментальными данными показало применимость развиваемого подхода для анализа критических условий очагового воспламенения в горючих газовых смесях.

Установлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования процессов окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах добавками дифтордихлорметана CF_2Cl_2, а именно показано, что измеренные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных горючих смесей. Если же смеси создаются

непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется порядком смешения реагентов и геометрией установки.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано- воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2. Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. В продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии CF_2Cl_2 впервые обнаружены колебательно-возбуждённые молекулы HF (ν=3) и HF (ν=2). Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос HF (ν=3) и HF (ν=2) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2, приводящая к образованию HF (ν=2,3) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

Авторы признательны проф. Ф.А.Виллиамсу (Mechanical and Aerospace Engineering Department, University of California) за ценные обсуждения.

Список литературы

1. А.С.Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, М.: Изд-во АН СССР, 1960.

2. A. Macek. Effect of additives on formation of spherical detonation waves in hydrogen-oxygen-mixtures. AIAA J., 1(8):1915-1918, 1963

3. Reinelt, D., Babushok, V., and Linteris, G.T., Flame Inhibition by Ferrocene, and Blends of Inert and Catalytic Agents Eastern States Section Meeting of The Combustion Institute, Hilton Head, SC, December 1996.

4. Linteris, G.T., Knyasev V.D., Babushok, V. Inhibition of Flames by Iron Pentacarbonyl Combustion and Flame, 2002, **129**, 221.

5. Nikolai M. Rubtsov, Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov and Boris S. Seplyarskii, Influence of $Cr(CO)_6$ and $Mo(CO)_6$ on the critical conditions for ignition and the velocities of flame propagation for the chain-branching oxidation of hydrogen and propylene, Mend.Comm., 2006, P.283.

6. NIST Standard Reference Database 17-2Q98, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899, Copyright 1998 US Secretary of Commerce.

7. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.А., Махвиладзе Д.В., Тейтельбойм А.А., Математическая теория распространения пламени, М., Изд-во АН СССР, 1980, 620 с.

8. Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во “Наука”, М:.1967, 492 с.

9. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Теория волн горения в гомогенных средах, 1992, РАН, ИСМАН, Изд-во Черноголовка, 161 с.

10. Зельдович Я.Б., Цепные реакции в горячих пламенах – приближенная теория скорости пламени, Кинетика и катализ. 1961, Т.2, №3, С.305-318.

11. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М: Изд.АН СССР, 1958, 685 с.

12. Рубцов Н.М., Рыжков О.Т., Черныш В.И. Промежуточные продукты в цепном окислении дихлорсилана. Кинетика и катализ, 1997, Т.38, N4, с.498. Кинетика и катализ, 1997, Т.38, N4, С.498.

13. Таблицы физических величин (справочник под ред. Кикоина И.К.), Москва, Атомиздат, 1976, 1007 с.

14. В.В.Азатян, А.А.Борисов, А.Г.Мержанов, В.И.Калачев и др., Ингибирование различных режимов горения водорода в воздухе пропиленом и изопропиловым спиртом, Физика горения и взрыва, 2003, т.41, №1, с.3-11.

15. Н.М.Рубцов, Влияние химически активных добавок на скорость детонационной волны и предел детонации в богатых смесях, Теоретические основы химической технологии, 2005, Т.39, №.3, С.295-302.

16. Ю.Варнатц, У.Маас, Р.Диббл. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ, пер. с англ. Г.Л.Агафонова, п/р П.А.Власова, М.:Физматлит, 2003,352 С.

17. T.C.Germann, W.H.Miller, Quantum mechanical pressure dependent reaction and recombination rates for $OH + O \rightarrow O_2 + H$, J.Phys.Chem.A: 1997, V.101, P.6358-6367.

18. В.В.Азатян, И.А.Болодьян, В.Ю.Навценя, Ю.Н.Шебеко, Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в фор-

мировании концентрационных пределов распространения пламени, Журн. физ.химии, 2002, Т.76, №5, С.775-783.

19. Knox J.H, A new mechanism for the low temperature oxidation of hydrocarbons in gas phase // Combustion and Flame, 1965, V.9, p.297.

20. В.В.Азатян, К.И.Гаганидзе, С.А. Колесников, Г.Р.Трубников , Регистрация радикалов HO_2 методом ЛМР в разреженном пламени H_2 с O_2"Кинетика и катализ, Т.23, №1,1982, 244–245.

21. Halstead, C.J., Jenkins, D.R., Rates of H + H + M and H + OH + M reactions in flames, Combustion and Flame, 1970, V.14, p.321-324.

22. Lewis B., Von Elbe G., Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 p.

23. G.W.Harris, J.N.Pitts, J.Chem.Phys, Absolute rate constants and temperature dependencies for the gas phase reactions of H atoms with propene and butenes in the temperature range 298-445K, 1982, V.77, p.3994.

24. Н.М. Рубцов, Г.И.Цветков, В.И. Черныш, Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана, Кинетика и катализ, 2008, Т.49, №3, с.363-371.

25. Nikolai M. Rubtsov, and Boris S. Seplyarskii, On the nature of an upper concentration limit of flame propagation in an H_2 + air mixture, Mendeleev Commun., 2009, 19, 227–229.

26. Азатян В.В..Шебеко Ю.Н. Болодьян И.А. Навценя В.Ю. Влияние разбавителей различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях // Физика горения и взрыва. 2006. №6. С.96.

27. Азатян В.В..Шебеко Ю.Н. Копылов С.Н. Калачев В.И. Ингибирование горения водородовоздушных смесей добавками спиртов. Хим. физика процессов горения и взрыва. Труды XII Симп. по горению и взрыву. Ч.1. Черноголовка. ИПХФ. 2006. С. 6.

28. Shebeko Yu.N., Kopylov S.N., Azatyan V.V. Influence of Alcohol Vapours on Combustion of Mixtures of Hydrogen and Methane in Air, Proc. Of the Third Int. Seminar on Fire and Explosion Hazards. Lancasire. England. 2000. P. 525.

29. Dahoe A.E. Laminar burning velocities of hydrogen–air mixtures from closed vessel gas explosions // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2005. V.18. P.152.

30. Law C. K., Makino A., Lu T. F. On the Off-Stoichiometric Peaking of Adiabatic Flame Temperature // Combustion Flame. 2006. V.145. №4. P.808.

31. Таблицы физических величин (справочник под ред. Кикоина И.К.). Москва. Атомиздат. 1976. 1007 с.

32. Saxena S.C., Mathur S., Gupta G.P. The thermal conductivity data of some binary gas mixtures involving nonpolar polyatomic gases // Suppl. Def. Sci. J. 1966. V.16. P.99.

33. Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., Cox R. A., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R. W. , Warnatz J.Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 34, No. 3, 2005

34. Tsang. W. Chemokinetic database for hydrocarbon pyrolysus. // Ind.Eng. Chem. 1992. V.31. N1. P.3.

35. Peters, N., Rogg, B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Heidelberg. Germany: Springer-Verlag. 1993. 254 P.

36. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Flame Propagation Limits in H_2 + air Mixtures in the presence of small inhibitor additives, Mendeleev Commun., 2008, 18, 105–108.

37. K.I.Cashdollar, M.Hertsberg, I.A.Zlochower, C.E.Lucci, G.M.Green, R.A.Thomas, Laboratory flammability studies of mixtures of hydrogen, nitrous oxide and air// Pittsburgh Research Central Final Report to DOE and Westinghouse Hanford Company, Richland WA. June 1992 71 P.

38. Bromly,J.H.; Barnes,F.J.; Nelson,P.F.; Haynes,B.S. Kinetics and modeling of the H_2-O_2-NOx system // Int. J. Chem. Kinet. 1995, 27, 1165-1178.

39. Cobos,C.J.; Troe,J. Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures. II. Analysis of experimetnal results // J. Chem. Phys. 1985, 83, p.1010-1015.

40. Halstead, C.J., Jenkins, D.R., Rates of H + H + M and H + OH + M reactions in flames // Combustion and Flame, 1970, V.14, p.321-324.

41. D. Lilley, Adiabatic Flame Temperature Calculation, AIAA-2003-5979, Proceedings of 1st International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC), Portsmouth, Virginia, Aug. 17-21, 2003, P.10.

42. Dowdy, D.R., Smith, D.B., Taylor, S.C. and Williams, A., The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures // Proc. Combust. Inst., 1990, V.23, P.325.

43. Щетинков Е.С. Физика горения газов, Москва, 1965, 550 с.

44. Г.И.Ксандопуло, В.В.Дубинин, Химия газофазного горения, М:, Химия, 1987, 240 с.

45. А.Гейдон, Спектроскопия пламен, М:, ИЛ, 1959, 384 с.

46. A.S.Betev, V.P.Karpov and E.S.Semenov, Nonsteady phenomena in propagation of highly curve flames //Chem.Phys.Reports, 1997, V.16(10), P.1861.

47. В.П.Карпов, А.Н.Липатников, О влиянии молекулярной теплопроводности и диффузии на горение предварительно перемешанных газов, ДАН СССР, 1995, Т.341, №4, С. 484.

48. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Influence of inert additives on the time of formation of steady spherical fronts of laminar flames of mixtures of natural gas and isobutylene with oxygen under spark initiation, Mendeleev Communications, 2009, V.19, P.15.

49. D. Liu and R. MacFarlane, Laminar Burning Velocities of H_2 – Air and H_2 –Air –Steam Flames, Combustion and Flame, 1983, V. 49, P.59-71.

50. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Numerical investigation of the effects of surface recombination and initiation for laminar hydrogen flames at atmospheric pressure, Mendeleev Communications, 2008, V.18, P.220-222.

51. А.И.Розловский, Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М:, Химия. 1980, 376 с.

52. Сеплярский Б.С. Афанасьев С.Ю. К теории очагового теплового взрыва. Химическая физика,1989,Т.8, №5,с.646.

53. Сеплярский Б.С. Афанасьев С.Ю. Анализ нестационарной картины воспламенения очага разогрева. ФГВ.-1989-Т.22, №6, с.9.

54. Andrae, J., and Björnbom P. // Wall Effects of Laminar Hydrogen Flames over Platinum and Inert Surfaces. AIChE J. 2000. V. 46. P. 1454.

55. Andrae, J., Björnbom P., and Edsberg L. Numerical Studies of Wall Effects of Laminar Methane Flames, Proceedings of the First Biennial Meeting of the Scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute. Gothenburg. Sweden, 2001. April 18-20. P.199.

56. Азатян В.В., Александров Е.Н., Трошин А.Ф. О скорости зарождения цепей в реакциях горения водорода и дейтерия с кислородом, Кинетика и катализ. 1975. Т.16. С. 306.

57. Atkinson,R.; Baulch,D.L.; Cox,R.A.; Hampson,R.F.,Jr.; Kerr,J.A.; Rossi,M.J.; Troe,J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 1329.

58. Baulch,D.L.; Cobos,C.J.; Cox,R.A.; Esser,C.; Frank,P.; Just,Th.; Kerr,J.A.; Pilling,M.J.; Troe,J.; Walker,R.W.; Warnatz,J. Evaluated kinetic data for combustion modeling // J. Phys. Chem. Ref. Data . 1992. V. 21. P. 411.

59. Ryu,S-O.; Hwang,S.M.; Rabinowitz,M.J. Rate coefficient of the OCH via shock-tube laser absorption spectroscopy, Chem. Phys. Lett. 1995. V. 242. V. 279.

60. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling: Supplement II // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 566.

61. Yang,H.; Gardiner,W.C.; Shin,K.S.; Fujii,N. Shock tube study of the rate coefficient of $H + O_2 – OH + O$, Chem. Phys. Lett. 1994. V. 231. P. 449.

62. Park ,Y.K. and Vlachos, D.G. Chemistry reduction and thermokinetic criteria for ignition of hydrogen-air mixtures at high pressures, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. P.735.

63. Hitch, B. D., Senser, D. W. Reduced H_2-O_2 mechanisms for use in reacting flow simulation, AIAA-1988-732, Aerospace Sciences Meeting. 1988. 26th. Reno .NV. Jan 11-14. 11 p.

64. Коннов А.А. Refinement of the Kinetic Mechanism of Hydrogen Combustion // Химическая физика. 2004. Т. 23, С.5.

65. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д., Карпов В.П., Переход распространения пламени из изотермического в цепочно-тепловой режим в цепных процессах с нелинейным разветвлением цепей, Кинетика и катализ, 2004 , Т.45 С. 3.

66. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики. М:; Наука. 1989.

67. Bunev V.A., Babkin V.S. // Effect of propylene additives on rich hydrogen–air flames. Mendeleev Comm. 2006. P.12.

68. Азатян В.В. Гетерофазное развитие цепей в процессах горения и пиролиза // Журн. физ. Химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 199.

69. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н. Инициирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвления цепей в тепловом взрыве, // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 5. С. 44.

70. F.A. Williams , J.F.Grcar, A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen–air mixtures // Proc. of the Combustion Institute. 2009. V. 32. №1. P.1351 -1360.

71. Я.Б.Зельдович, Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю.А.Харитона, М:; Изд-во “Наука”, 1984, 379 С.

72. Hitch, B. D., Senser, D. W. , Reduced H_2-O_2 mechanisms for use in reacting flow simulation, AIAA-1988-732, Aerospace Sciences Meeting, 1988, 26th, Reno, NV, Jan 11-14, 11 p.

73. P.D.Ronney, Near-limit flame structures at low Lewis number // Comb, and Flame, 1990, V.82, P.1-14.

74. Д. В. Макаров, В. В. Мольков, Моделирование динамики газового взрыва в невентилируемом сосуде методом крупных вихрей // Физика горения и взрыва, 2004, Т. 40, N-2, С.13-25.

75. Rayleigh J.W. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side // Phil. Mag. 1916. V. 32. P. 529-546.

76. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. – 736 с.

77. Н.М.Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода, пропилена и природного газа, Теоретические основы химической технологии, 2009, Т.43, №2, С. 187–193

78. Chorin A. J. A numerical method for solving incompressible viscous flow problems // J. Comp. Phys. 1967. V. 2. P. 12–26

79. Wesseling P. An introduction to Multigrid methods. New York: Wiley, 1992.– 284 p

80. Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы математической физики. М.: Научный мир, 2000. 306 с.

81. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С.,Трошин К.Я.,Черныш В.И.,Цветков Г.И. // Особенности распространения ламинарных сферических пламен, инициированных искровым разрядом, в смесях метана, пентана и водорода с воздухом при атмосферном давлении, 2011, Журнал физической химии,Т.85, №10, с.1834-1844.

82. Rubtsov N.M., Kotelkin V.D. Seplyarskii B.S., Tsvetkov G.I.,Chernysh V.I. // Investigation into the combustion of lean hydrogen–air mixtures at atmospheric pressure by means of high-speed cinematography, 2011, Mendeleev Communications, V.21, N5,p. 215-217.

83. Карпов В.П., Рубцов Н.М., Рыжков О.Т., Темчин С.М., Черныш В.И. Изучение цепного самовоспламенения в реакции окисления дихлорсилана методом скоростной шлирен – киносъемки, Химическая физика, 1998, Т.17. №4, С.73.

84. Азатян В.В., Пятницкий Ю.И., Болдырева Н.А. и др., Обнаружение хемилюминесценции при окислении водородсодержащих соединений на поверхности платиновых металлов, Химическая физика, 1988. Т.7. С. 235.

85. Рубцов Н.М., Рыжков О.Т., Черныш В.И. Измерение константы скорости линейного разветвления в реакции окисления дихлорсилана для диффузионной области обрыва реакционных цепей, Кинетика и катализ, 1997, Т.38, N4, С.498.

86. Нейман М.Б., Егоров Л.Н. Закономерности самовоспламенения метано-кислородных смесей // Журн.физ.химии, 1932, Т.3, №1, С.61-78.

87. Полторак В., Воеводский В.В. Экспериментальное изучение реакции окисления водорода и третьего предела воспламенения // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24, № 2. С. 299.

88. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Гетерогенное самовоспламенение силана с кислородом и участие поверхности в разветвлении цепей // Кинетика и катализ, 1986. Т. 27, № 5, 1086–1095.

89. Борисов А.А., Кнорре В.Г., Кудряшова Е.Л., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Об измерении температуры в периоде индукции воспламенения гомогенных газовых смесей в статической установке перепускного типа // Химическая физика. 1998. Т. 17. №7. С. 80-86.

90. *Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И., Трошин К.Я.*

О промотировании разветвленных цепных реакций. I. Ускорение зарождения цепей, Химическая физика. 1989. Т. 8. №12. С. 1640-1647.

91. *Zabetakis M. G.* Flammability characteristics of combustible gases and vapors // Washington U.S. Dept of the Interior. Bureau of Mines .1965. 121 p.

92. Трошин К.Я., Арутюнов В.С., Борисов А.А., Политенкова Г.Г., Родин А.С., Цыбенко С.А. Кинетика окисления богатых смесей метана с кислородом при повышенных давлениях вблизи предела самовоспламенения. // Химическая физика. 2005. Т. 24. №3. С. 47-51.

93. Н. М. Рубцов, О цепной природе третьего предела самовоспламенения гремучей смеси, Кинетика и катализ, 2010, Т. 51, N. 2, С. 163–167.

94. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, K.J.Troshin, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and *n*-pentane–air mixtures, Mend.Comm., 2011, V.21.N1, P. 31-33.

95. Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский, К. Я. Трошин, В. И. Черныш, Г. И. Цветков, Цепное воспламенение смесей пропана и пентана с воздухом в нагретом сосуде, Журнал физической химии, 2011, Т.85, №10, С. 1845-1851.

96. A.N. Derevyago, O.G. Penyazkov, K.A. Ragotner, and K.L. Sevruk, Auto-ignition of hydrogen-air mixture at elevated pressures, Shock Waves, 2009, Part IX, P. 733-738.

97. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Influence of inert additives on the time of formation of steady spherical fronts of laminar flames of mixtures of natural gas and isobutylene with oxygen under spark initiation, Mendeleev Communications, 2009, V.19, P.15.

98. Я.Б.Зельдович, Н.Н.Симонов, К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей, Журн. физ.химии, 1949, Т.23, №11, С.1361.

99. Н.М.Рубцов, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана, 2007, Кинетика и катализ, Т.49, №3б С.363.

100. Ono, R., Nifuku, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S., Oda, T., Gas temperature of capacitance spark discharge in air, Journal of Applied Physics, 2005, Volume 97, Issue 12, pp.123307-123314.

101. V. V. Voevodsky and R. I. Soloukhin, On the mechanism and explosion limits of hydrogen-oxygen chain self-ignition in shock waves, Int. Symposium on Combustion, 1965, The Comb. Institute, Pittsburgh, pp. 279-283.

102. Борисов А.А., Заманский В.М., Лисянский В.В., Трошин К.Я. О промотировании в разветвленных цепных реакциях. II Ускорение разветвления цепей // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 9. С.1235-1244.

103. H.F.Coward, G.W. Jones. *Limits of flammability of gases and vapors.* (Bulletin 503.

Bureau of Mines, Washington, 1952).

104. Nikolay Semenov, *Some Problems Relating to Chain Reactions and to the Theory of Combustion*, *Nobel Lectures, Chemistry 1942-1962*. (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964).

105. Ю. К. Карасевич, Кинетика химической ионизации в ударных волнах. IV. Кинетическая модель ионизации при окислении ацетилена, Кинетика и катализ, **50** (5), 643 (2009). [Y.K. Karasevich. Kinetics and Catalysis, **50** (5), 617 (2009). DOI: 10.1134/S0023158409050024]

106. V.V. Azatyan, D.I.Baklanov, L.G.Gvozdeva, Yu.P.Lagutov, A.G. Merzhanov, N.M.Rubtsov, G.I.Tsvetkov, Yu.L.Sharov, N.B.Scherbak, Inhibition of Developed Detonation of Hydrogen-Air Mixtures Doklady Physical Chemistry, **376 (**1), 1 (2001). DOI 10.1023/A:1018893504090

107. N.M. Rubtsov, V.V. Azatyan, R.R. Borodulin, Rate Constants of Chain Origination and Propagation in Nitrogen Trichloride Decomposition, Russ. Chem. Bull., 29, 860 (1980). DOI 10.1007/BF00958795

108. Н.В. Голов. *Особенности воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах.* Дисс. к.т.н. ВНИИПО, 2017.

109. А.П. Калинин, К.Я. Трошин, А.Г. Орлов, А.И. Родионов, Гиперспектрометр как система контроля и изучения процессов горения и взрыва, Датчики и системы, №12, 19 (2008).

110. Н.М.Рубцов, А. П. Калинин, Г. И. Цветков, К. Я. Трошин, А. И. Родионов, Экспериментальное исследование горения метана над металлическим палладием при проникновении пламени через препятствия, Химическая физика, **37** (11), 42 (2018). DOI: 10.1134/S0207401X18110110.

111. Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, В.И. Черныш, Г.И. Цветков, К.Я. Трошин, А.А. Борисов. Химическая физика, **30** (1), 1 (2011). [N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarskii, V.I.Chernysh, G.I.Tsvetkov, K.Ya.Troshin, A.A.Borisov. Russ.J. Phys. Chem. B, **5** (1), 57 (2011). DOI: 10.1134/S199079311101012X]

112. А.Н. Виноградов, В.В. Егоров, А.П. Калинин, А.И. Родионов, И.Д. Родионов. Линейка авиационных гиперспектрометров ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, Оптический журнал, **83** (4), 54 (2016).

113. А.Н. Виноградов, В.В. Егоров, А.П. Калинин, А.И. Родионов, И.Д. Родионов. Оптический журнал, **84** (10), 42 (2019). DOI:10.17586/1023-5086-2019-86-02-62-67.

114. O. Dobis, S. W. Benson, Kinetic Study of the Reaction of Hydrogen Atoms with Molecular Chlorine at MilliTorr Pressures, J. Phys. Chem. A, **104** (4), 777 (2000). DOI:10.1021/jp9920601.

115. Rubtsov N.M., *The Modes of Gaseous Combustion.* (Springer International Publishing, Switzerland, 2016).

116. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules*. (2nd edn., Van Nostrand, New York, 1950).

117. O.M. Hole, *In situ HF-concentration measurements in combustion environments using diode laser absorption spectroscopy A theoretical investigation*. (Bachelor Project in Physics University of Lund, 2011).

118. S. I. Grytsinin, E. G. Korchagina, I. A. Kossyi, M. A. Misakyan, V. P. Silakov, N. M. Tarasova and S. M. Temchin, Decomposition of chlorine and (or) fluorine-bearing substances in a gas mixture ignited by a slipping surface discharge, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 125 (2001), www.iop.org/Journals/ps PII: S0963-0252(01)21870-2.

119. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, G.I. Tsvetkov and V.I. Chernysh. Mendeleev Commun. **20**, 98 (2010). DOI 10.106/j.mencom.2010.03.11

120. Д. Л. Егоров, Г. М. Храпковский, Энергии диссоциации связей C–H , C–F, C–Cl в галоиднитрометанах, Вестник Казан. технол. ун-та, 2011, Т.14, № 1, С. 7-11.

121. G. Brasseur, D. Jacob, *Chemical Mechanism. In Modeling of Atmospheric Chemistry* . (Cambridge University Press, Cambridge, 2017).

122. Y.Belikov and S.Nikolayshvili, The Role of the Dipole Interaction of Molecules with Charged Particles in the Polar Stratosphere, 2016, Journal of Earth Science and Engineering, 6, P. 115-149.

123. R. Atkinson, D. A. Hansen, and J. N. Pitts Jr., Rate constants for the reaction of OH radicals with CHF_2Cl, CF_2Cl_2, $CFCl_3$, and H_2 over the temperature range 297–434 °K, J. Chem. Phys. 1975, 63, 1703.

124. S.Hautecloque, Réactions des radicaux CH_3 avec les molécules CCl_4, $CFCl_3$ et CF_2Cl_2Journal of Photochemistry, 1977, **7** (2), 83. DOI:10.1016/0047-2670(77)80002-6.

125. K.V. Macken, H.W. Sidebottom, The reactions of methyl radicals with chloromethanes, International Journal of Chemical Kinetics, 1979,V. 11, N 5, P. 321-330. DOI: 10.1002/kin. 550110505.

126. Н.М.Рубцов, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Б.С. Сеплярский, В.В.Азатян, *Патент РФ RU 2 368 410 C* (Бюл. № 27, 27.09.2009).

Раздел II
Нестационарное горение газов

Материал, изложенный в Разделе **I,** относится к гомогенному газовому горению и исследованию ламинарных пламён, то есть, по существу, стационарному горению.

Однако, как известно, в реальных условиях процессы газофазного горения протекают в условиях нестационарных течений, колебаний плотности и давления, т.е. носят нестационарный характер. Этот раздел посвящен рассмотрению процессов горения в нестационарных и неустойчивых режимах. Большое внимание будет уделено использованию метода цветной скоростной киносъемки для регистрации особенностей указанных процессов.

К проявлению этих неустойчивостей относятся и звуковые колебания. Известно, что в колеблющихся потоках происходит существенное ускорение различных тепломассообменных процессов (смесеобразования, испарения, теплопередачи от газа к стенкам, теплообмена при взаимодействии потока с нагретыми телами и пр.), улучшается агломерация частиц и коагуляция аэрозолей, кроме того, при вибрационном горении понижается уровень NOx.

Акустические колебания при горении вызываются нестабильностями, возникающими при распространении фронта пламени. Эти нестабильности проявляются в процессах горения в различных формах и могут быть классифицированы как термодиффузионные, гидродинамические и термоакустические.

Термодиффузионная нестабильность наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е. $Le \neq 1$ (Число Льюиса $Le = D/\alpha$, где D – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения, α - коэффициент температуропроводности). Такая нестабильность приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород - кислородных смесях.

Гидродинамическая нестабильность определяется разницей в плотностях сгоревшего и несгоревшего газа, связанной с тепловым расширением продуктов реакции и также в определенных условиях может привести к возникновению ячеистых структур на фронте пламени.

Термоакустическая нестабильность определяется резонансной связью между нестационарным режимом горения и акустическими модами реактора. Нестационарное выделение тепла приводит к генерации акустических колебаний, которые, отражаясь от стенок реактора, взаимодействуют с процессом горения. Поскольку горение чувствительно к изменению условий течения газа, то, если фаза между акустическими колебаниями и нестационарным горением удовлетворяет определенным условиям, может возникнуть обратная связь и, соответственно, нестабильность горения. Критерий возникновения этой нестабильности предложен Релеем и заключается в том, что акустические колебания поддерживаются, если максимум тепла сообщается колеблющемуся газу в момент его максимального сжатия.

Как известно, плоское пламя с гидродинамической точки зрения должно быть неустойчивым. Для сферического фронта пламени (ФП) его устойчи-

вость объяснялась тем, что радиус и, соответственно, поверхность фронта пламени растут так быстро, что на этом фоне неустойчивость не успевает развиться. Поэтому на начальном этапе горения, когда фронт пламени имеет сферическую форму, гидродинамическая неустойчивость не должна проявляться. Однако после касания фронтом пламени стенок реактора происходит его распространение в цилиндрическом канале. На этом этапе горения условия для быстрого роста поверхности ФП исчезают и должна проявиться гидродинамическая неустойчивость, предсказанная Л.Д. Ландау.

В последнее время большое внимание уделяется использованию водородсодержащих топлив в автомобильной промышленности и силовых установках, в том числе горению наиболее экологичных бедных водородо-воздушных смесей, ускоренному добавками углеводородов. Ожидаемые результаты по визуализации ФП важны как для экспериментальной верификации теоретических представлений о распространении газовых пламен, так и при решении вопросов взрывобезопасности.

Отметим в заключение, что в современной научной литературе отсутствуют систематические сведения об условиях, приводящих к неустойчивому распространению фронта пламени (ФП) смесей водорода и углеводородов с воздухом в цилиндрическом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом. Этот раздел содержит как ряд новых экспериментальных результатов, полученных авторами, так и список литературы, достаточно полный для того, чтобы заинтересованный читатель мог самостоятельно разобраться в интересующих его проблемах в этой области.

§ 1. Режимы распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования при атмосферном давлении.

Как указано выше, в отсутствие специальных условий процессы газофазного горения протекают в условиях нестационарных течений, колебаний плотности и давления, т.е. носят нестационарный характер [1-3]. Например, для бедных водородо-воздушных смесей характерна неоднородность фронта горения, обусловленная теплодиффузионной неустойчивостью, что приводит к возникновению ячеек пламени [3-5]. Впервые ячейки пламени при горении бедных (до 10% H_2) водородо-воздушных смесей наблюдали в [6]. В [1,7] было показано, что ячейки пламени в бедных смесях водорода с воздухом наблюдаются также в условиях микрогравитации, т.е. поле силы тяжести не является обязательным условием возникновения ячеек пламени.

При изучении распространения пламен в бедных смесях водорода с воздухом в узких вертикальных трубах было установлено, что распространение пламени “вверх” сопровождается недогоранием горючего, кроме того, в этом случае концентрация горючего на пределе распространения меньше, чем в направлении “вниз” [4,8].

При двухмерном моделировании горения бедных смесей водорода в [9] пренебрегали конвекцией и силой тяжести. Однако, вычисленные скорости горения оказались близки к экспериментальным. Аналитическая теория ячеистого пламени, основанная на представлении пламени как плотной плоской структуры гексагонально упакованных шариков пламени (flame balls) [2], также дает хорошее согласие с опытом по значениям скоростей горения при удачном подборе параметров. Представляет интерес выяснить пределы применимости кинетических моделей водородного пламени, не учитывающих конвекцию и сжимаемость среды, для описания наблюдаемых на опыте скоростей пламен [2,4,5,7,9,10] по сравнению с моделями, учитывающими конвекцию [2, 11] и сжимаемость среды.

С этой целью в настоящем параграфе описано исследование структуры пламен бедных смесей водорода с воздухом в бомбе постоянного объема при атмосферном давлении методом скоростной киносъемки; полученные результаты сопоставлены с известными из литературы численными расчетами и экспериментальными данными.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с бедными смесями водорода (5.8-15%) с воздухом при начальных атмосферном давлении и температуре To = 298K.

Эксперименты проводили в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. Реактор был снабжен окном из оптического кварца на одном из торцов. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. Эксперименты проводили в следующей последовательности. В откачанный до 10^{-2} Торр реактор напускали при необходимости четыреххлористый углерод CCl_4, затем водород и воздух до атмосферного давления. Отметим, что инертная добавка CCl_4 до 4 % необ-

ходима для визуализации водородного пламени [12]. Смесь выдерживали 15 мин для полноты перемешивания и проводили инициирование искрой (мощность разряда составляла 1.5 Дж). Исследование динамики воспламенения и распространения фронта пламени (ФП) осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку.

Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали на цифровой запоминающий осциллограф С9-8. Давление в реакторе при составлении газовой смеси контролировали образцовым вакуумметром. Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Газ H_2, четыреххлористый углерод CCl_4 использовали марки ХЧ. Величину степени расширения продуктов горения $\varepsilon_т$ определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [7]:

$$P_b/Po = 1 + \gamma(\varepsilon_т - 1) \qquad (1.1)$$

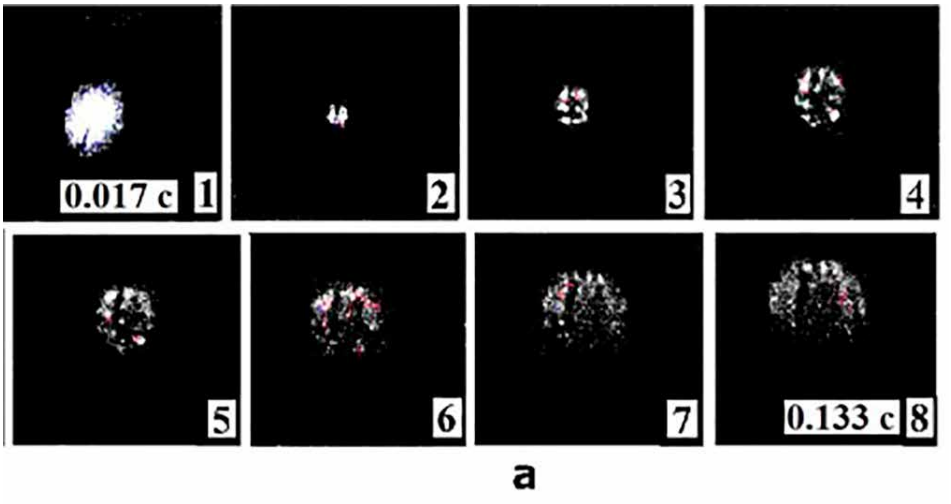
Величину нормальной скорости распространения пламени на начальном участке ***Un*** определяли из соотношения [13]:

$$Un = Vv/\varepsilon_т \qquad (1.2)$$

В выражениях (1), (2) P_b –максимальное давление, P_0 –начальное давление, γ – показатель адиабаты исходной смеси, *Vv* - видимая скорость пламени на начальном участке.

Результаты и обсуждение эксперимента.

Как видно из Рис. 1.1, фронт пламени на начальной стадии развития имеет сферическую форму.



а

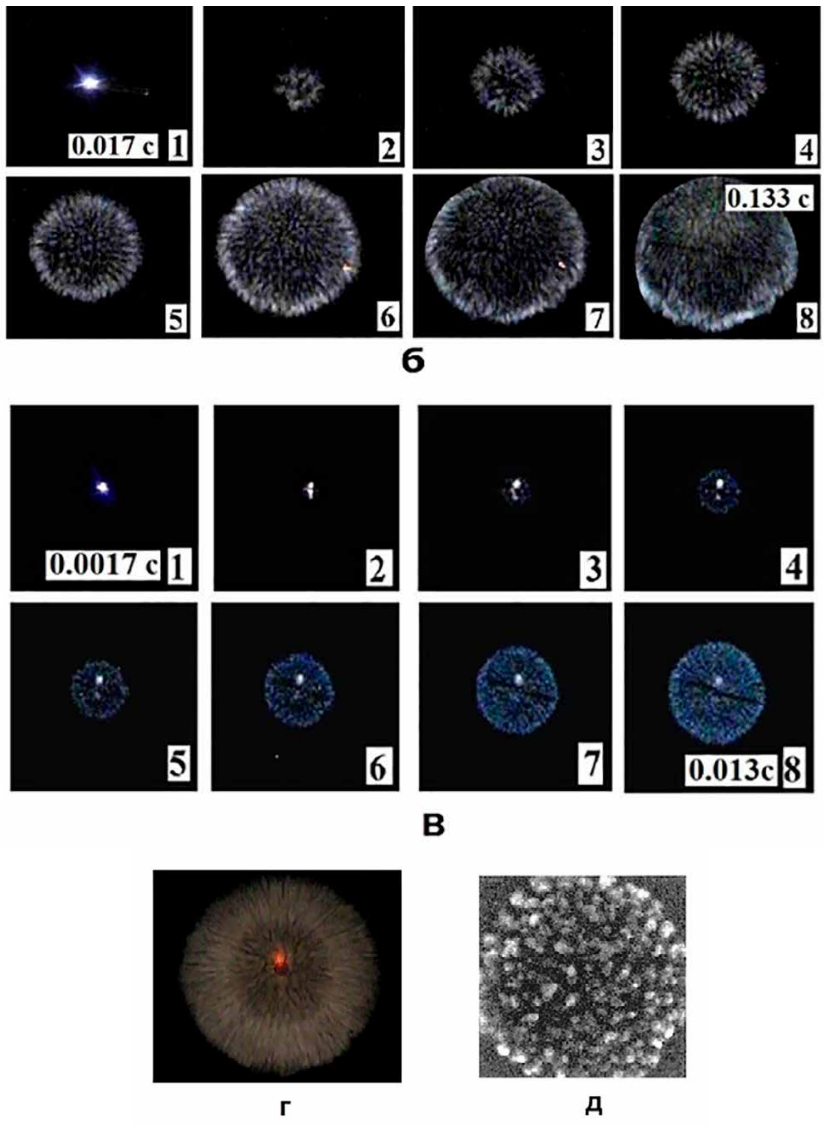


Рис.1.1. Результат скоростной киносъемки
а) процесса распространения ячеистого фронта пламени 4% CCl_4 + 8% H_2 + 88% воздух , To = 298К, E_o = 1.5 Дж с частотой кадров 60 c^{-1} [9];
б) процесса распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4, в смеси 10%H_2 + 86% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;
в) процесса распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4, в смеси 15%H_2 + 81% воздух при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 600 кадров/с. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда;
г) кадр из скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 2% CCl_4, в смеси 12.5%H_2 + 87.5% воздух при атмосферном давлении [8]. Скорость киносъемки 60 кадров/с;
д) кадр из скоростной киносъемки распространения фронта пламени в условиях микрогравитации, 7.0% H_2 в воздухе, 0.4% CF_3Br, 1.18 с после инициирования [7].

На фронте пламени хорошо визуализируются ячейки, при этом диаметр сферы можно экспериментально измерить. Для смесей < 10% H_2 фронт пламени имеет сферическую форму только на начальной стадии после инициирования (Рис.1.1а). Далее в процессе горения проявляется действие силы тяжести, и фронт пламени приобретает форму полусферического сегмента, движущегося вверх (Рис.1.1 а,б). Для смесей, содержащих > 10% H_2 скорость фронта пламени возрастает настолько, что действие силы тяжести не успевает проявиться, и пламя распространяется сферически симметрично (Рис. 1.1в,г). Фронт пламени остается ячеистым, при этом с увеличением содержания водорода до 15% размер ячеек пламени уменьшается.

Из Рис. 1.1а видно, что для 8% H_2 в воздухе на начальной стадии характерна сферичность фронта горения (Рис.1.1а, кадры 2-6). На Рис.1б приведены результаты скоростной съемки для распространения пламени в смеси 10% H_2 в воздухе, иллюстрирующие сферичность фронта пламени. Измеренная нами видимая скорость пламени Vv для смеси 4% CCl_4 + 10.0%H_2 + 86.0% воздух (Рис.1.2а) составляет 36 см/с, при этом нормальная скорость Un, вычисленная по формуле (1.2), составляет 21 см/с с учетом того, что для данной смеси экспериментальное значение ε_T равно 1.6. Видимая скорость пламени Vv для смеси 4% CCl_4 + 15.0%H_2 + 81.0% воздух (Рис.1.1 в) составляет 2.4 м/с, при этом нормальная скорость Un, вычисленная по формуле (1.2), составляет 60 см/с с учетом того, что для данной смеси экспериментальное значение ε_T равно 4. Из Рис. 1.1 в видно, что при этой концентрации водорода горение носит ячеистый характер. Эти значения нормальной скорости согласуются с величиной Un, известной из литературных данных, а также близки к результатам численного расчета Un, полученным при использовании модели ламинарного пламени без учета конвекции [9], т.е. без учета ячеистой структуры пламени. Сказанное означает, что наблюдаемые во фронте пламени возмущения термодиффузионной природы на начальном этапе горения не оказывают существенного влияния на скорость распространения пламени бедной смеси.

Из Рис. 1.1 и данных [4,8] можно, аналогично [1], указать концентрационные границы различных режимов распространения ячеистого пламени в бедных водородо-воздушных смесях:

а) “гравитационный” при H_2 < 10%, что соответствует различным скоростям распространения фронта пламени “вверх” и “вниз” в узких трубах [4,8] и сферически симметричному режиму на начальном участке горения;

б) сферически-симметричный при 10% < H_2 < 15% , при этом различие между скоростями распространения “вверх” и “вниз” отсутствует.

В литературе описан также сферически-симметричный режим распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации при концентрации водорода менее 10% [1,7]. Отметим также, что в условиях невесомости существует также малоизученный режим возникновения отдельных изолированных неподвижных ячеек горения при горении бедных смесей [1]. Укажем, что экспериментальные величины нижнего концентрационного предела распространения пламени в условиях микрогравитации (C_{micro}) имеют заметный разброс, что не позволяет с достоверностью судить о том, близка его величина к пределу распространения "вверх" или "вниз". Согласно [7]

этот предел близок к величине предела при распространении пламени вверх в поле силы тяжести и составляет 5.5% H_2 в воздухе, однако по данным [1] C_{micro} составляет 7% H_2 и по данным [7] C_{micro} составляет 7% H_2 в присутствии 2.5% CF_3Br.

Из сказанного можно заключить, что сферическая форма присуща распространению ячеистых пламен бедных смесей на начальной стадии. Поле силы тяжести лишь затем искажает форму фронта горения для смесей вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени (Рис.1.1 а, б).

Рассмотрим некоторые результаты, полученные при численном моделировании ячеистых пламен. Для анализа фронта горения в бедных водородо-воздушных смесях в [5,10,14] рассматривали плоскую двухмерную задачу и использовали модель термической конвекции в приближении Буссинеска (см. Раздел I). Редуцированная кинетическая схема реакции окисления водорода, включавшая 13 реакций, также как и термохимические параметры, были взяты из [8]. Однако, в отсутствие силы тяжести, но с учетом конвекции, связанной с расширением газа в процессе горения, ячеистый режим при расчете отсутствовал. Таким образом, расчет в приближении Буссинеска не позволяет моделировать экспериментально наблюдаемый режим распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации.

Для того, чтобы установить, какие физические процессы следует учитывать при описании режима распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации, проводили численный анализ методом конечных элементов с использованием программного пакета FlexPde 6.0 [15]. При этом, поскольку в [5,11,14] было показано, что в рамках приближения Буссинеска закономерности распространения бедных водородных пламен не зависят от природы наиболее быстро диффундирующего промежуточного продукта, а определяются величиной коэффициента диффузии исходного компонента, находящегося в недостатке [4,8], химическую реакцию задавали одним уравнением в форме Аррениуса. Авторы отмечают, что такое упрощенное приближение может внести неопределенность, связанную с заменой механизма горения одной активированной реакцией.

В дополнение к сказанному имеет смысл сделать несколько важных замечаний. Хорошо известно, что теоретические расчеты процессов горения, проведенные на основе кинетических схем, содержащих сотни элементарных реакций, не обладают предсказательной силой. Действительно, подавляющее большинство констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны, чтобы на основании расчетов с такими погрешностями делать достоверные выводы. Обычно величина погрешности экспериментального определения констант скоростей составляет от 50% до двух порядков – и это в случае экспериментального определения. С другой стороны, остается нерешенным вопрос о полноте используемого кинетического механизма, т.е. не упущена ли какая-либо важная реакция, влияющая на параметры воспламенения и горения.

Более того, поскольку отсутствуют соответствующие теоремы единственности, то соответствие вычисленных профилей, например, промежуточных реагентов экспериментальным не является аргументом в пользу со-

гласия расчета с опытом, поскольку может существовать несколько наборов определяющих параметров, описывающих те же профили (пока не доказано обратного). В этом смысле приведенное ниже рассмотрение уравнений Навье-Стокса в реагирующей среде, (сказанное касается и расчетов кинетических моделей, сделанных нами в книге “Современные проблемы в науке о горении” [5]) имеет только качественный характер. Именно в силу отсутствия доказательств единственности решений для подобного типа систем уравнений авторы в настоящей книге не рассматривают детальный кинетический механизм, но ограничиваются одной активированной реакцией.

Таким образом, сравнение регистрируемой картины движения фронта свечения и результата расчета, выполненной без привлечения детального кинетического механизма в доступной на сегодня форме, возможно только качественно - по тенденции изменения скорости движения фронта, а именно границы раздела исходной -"свежей" и активно реагирующей среды, а также характера этой границы – степени ее "гладкости" и возмущений её структуры.

На Рис. 1.2 приведены результаты расчета распространения зоны горения в приближении Буссинеска при а) g=0 (g- ускорение свободного падения), б) g=980 см/с^2 в) - расчет распространения зоны горения при g=0 на основе анализа уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды [16], см. **Приложение**.

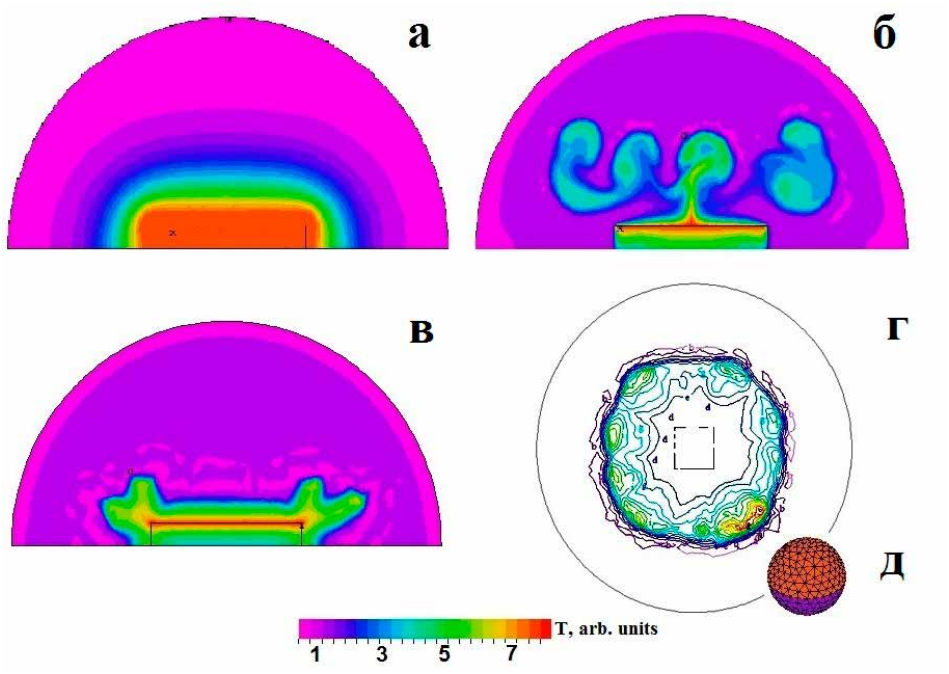


Рис 1.2. Расчет методом конечных элементов [15] (см. **Приложение**) распространения зоны горения в приближении Буссинеска а) g=0, б) g=980 см/с^2, в) расчет распространения зоны горения при g=0, решение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды , $\zeta = 16$.

Из рис.1.2 видно, что в 2D-модели учет конвекции, связанной с расширением газа в процессе горения, в отсутствие силы тяжести в слабо сжимаемой среде не приводит к возникновению ячеистого режима горения; при этом учет сжимаемости среды в 2D-уравнениях Навье-Стокса дает возможность описать ячеистый режим в отсутствие силы тяжести.

Таким образом, для 2D-моделирования ячеек при гравитационном (H_2 < 10 %) режиме распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях применимо приближение Буссинеска [11]; для описания 2D-симметричного режима в условиях микрогравитации следует использовать уравнения Навье-Стокса для сжимаемой среды.

Рассмотрим трёхмерную задачу. Более чем 50 лет назад Я.Б.Зельдович [4] показал, что стационарный нагрев и уравнения сохранения массы допускают решение, соответствующее стационарному сферическому пламени, хотя те же самые управляющие уравнения в плоской геометрии допускают решение в виде волны горения.

В простейшем случае сферической геометрии, решения стационарных уравнений свободной конвекции для температуры T и химических частиц C: $\nabla^2 T = 0$ и $\nabla^2 C$ имеют форму $c_1 + c_2/r$, где c_1 и c_2 – константы. Эта форма удовлетворяет требованию что T и Y ограничены при $r \to \infty$. Для цилиндрической и плоской геометрии соответствующие решения имеют вид $c_1 + c_2 \ln(r)$ и $c_1 + c_2 r$, соответственно, которые, очевидно, не ограничены при $r \to \infty$. По этой причине теория допускает устойчивые решения для шара пламени, но не “цилиндра пламени”.

На основе такого рассмотрения можно ожидать возникновения в расчёте ячеистого пламени в 3D-приближении Буссинеска (см. Приложение). Результат расчёта распространения зоны горения в 3D-приближении Буссинеска, где сечение 3D-структуры фронта пламени представлено в сечении XZ представлен на рис. 1.2, г. Как видно из рис.1.2, г трехмерный фронт пламени имеет ячеистую структуру по сравнению с 2D-моделированием, при котором фронт пламени не возмущён.

Из сказанного следует, что строгое описание ячеистой структуры пламени бедных водородных смесей требует рассмотрения трёхмерной задачи, однако при этом термодиффузионная неустойчивость не влияет на скорость распространения пламени при 8 % < H_2 < 15 % (см. ниже).

Таким образом, для моделирования ячеек при гравитационном (H_2 < 10%) режиме распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях применимо приближение Буссинеска [11]; для описания сферически-симметричного режима распространения фронта ячеистого пламени в условиях микрогравитации следует использовать уравнения Навье-Стокса для сжимаемой среды в 2D-модели.

В этом контексте имеет смысл ещё раз напомнить читателю рассмотренную в Разделе I ситуацию с пределами применимости моделей водородного пламени, не учитывающих конвекцию и сжимаемость среды, для вычисления наблюдаемых на опыте скоростей пламен [2,4,5,7,9,10,13] по сравнению с моделями, учитывающими конвекцию [2, 11] и сжимаемость среды. Этот вопрос мы уже обсуждали в ином контексте ранее [5]. Сравним данные, имеющиеся в литературе по измерению и расчету скоростей горения бед-

ных водородо-воздушных смесей с учетом полученных нами результатов. Большой набор литературных данных представлен в работе [2]. Используем также данные работы [13], в которой приведены результаты нескольких групп авторов. На Рис.1.3 приведено сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси (θ - коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$). На Рис.1.3 жирная кривая представляет результаты моделирования в рамках одномерной задачи [2], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению, полученному в [2]. Точки на рисунке представляют собой данные экспериментальных исследований, цитированные в [2] (см.Fig.1 [2]), крестики – экспериментальные данные [10], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции (Fig.2, [9]), жирные кружки - данные двумерного расчета с учетом поля скоростей (Fig 3 и Fig.4 [10]), треугольники – экспериментальные данные в отсутствие силы тяжести [7]. Серым цветом выделена область, в которой находятся экспериментальные значения скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен из [13].

Из Рис.1.3 видно, что результаты, полученные в [9] с использованием двумерной модели без учета конвекции (крестики), находятся в области экспериментальных значений скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен из [13].

Из Рис.1.3 следует также, что погрешность экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности подробно детализировать кинетический механизм горения водорода, необходимый для описания горения бедных водородо-воздушных смесей; и даже различить результаты расчета по двумерной модели с учетом и без учета конвекции. Следует отметить, что даже расчеты по одномерной модели (жирная кривая на Рис.1.3), наихудшим образом согласующиеся с экспериментом, также находятся в области экспериментальных значений скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен. Таким образом, в согласии со сказанным в начале этого параграфа, соответствие вычисленных нормальных скоростей их экспериментальным значениям не является аргументом в пользу согласия расчета с опытом, поскольку может существовать несколько наборов определяющих параметров и соответственно несколько моделей, описывающих те же экспериментальные скорости.

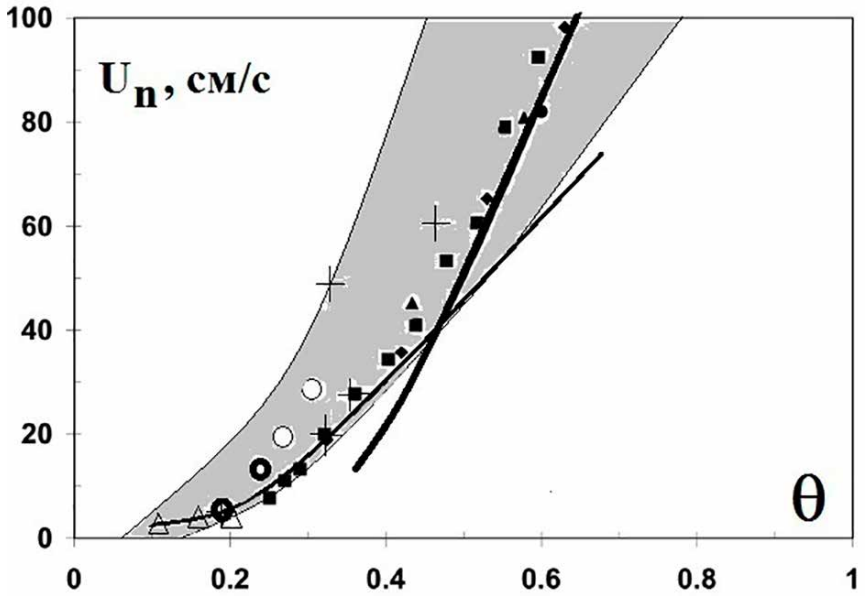
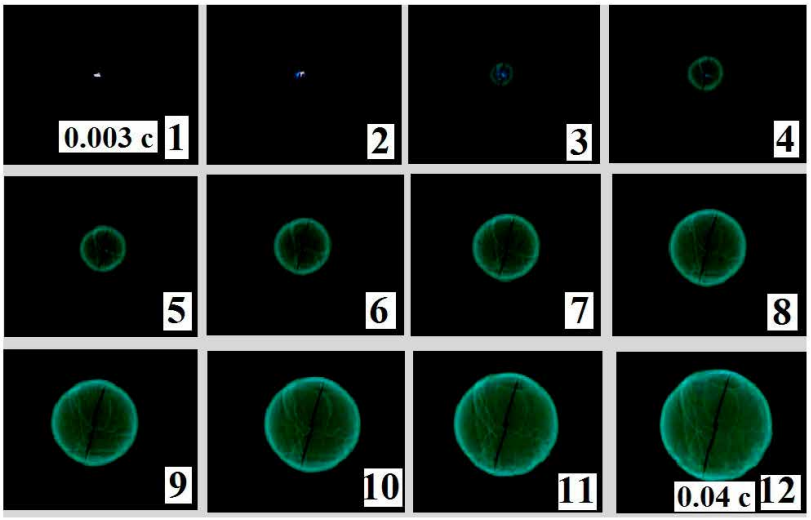


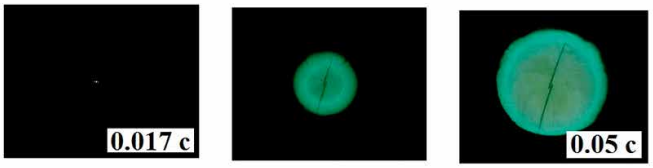
Рис.1.3. Сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси (θ - коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$) из [5], см также Раздел I. Жирная кривая – расчет одномерной задачи [2], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению [2], точки – данные экспериментальных исследований, цитированные в [2] (см. Fig.1 [2]), крестики – экспериментальные данные [10,11], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции [9], жирные кружки - данные двумерного расчета с учетом конвекции и силы тяжести [10], треугольники – экспериментальные данные в отсутствие силы тяжести [7].

Серым цветом выделена область, в которой располагаются экспериментальные значения скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен согласно работе [13], в которой приведены данные нескольких групп авторов.

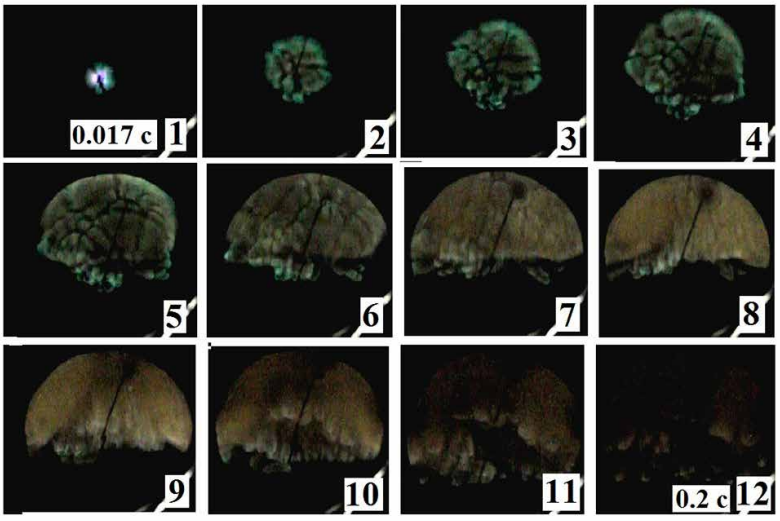
Отметим, что проведенное выше обсуждение относится только к водородо-воздушным смесям в отсутствие других горючих добавок, например, углеводородов. Известно, что добавление водорода к углеводородным топливам перспективно для повышения уровня экологической безопасности продуктов горения [1]. Горение бедных смесей водорода в этом аспекте наиболее экологически безопасно, однако скорости горения таких смесей невелики. Увеличить скорость горения можно путем добавки в бедную смесь небольшого количества углеводорода (см. напр. [18]). Сказанное определяет актуальность проведенного ниже экспериментального исследования скоростей и динамики горения бедных смесей водорода в присутствии малой добавки углеводорода, в качестве которой в настоящей работе выбран изобутен (изо-C_4H_8). На Рис.1.4 (а-д) приведены результаты скоростной киносъемки горения бедных смесей водорода с добавкой изо-C_4H_8, содержание которой во всех случаях не превышает нижний концентрационный предел воспламенения, составляющий 1.8% [12].


0.003 с
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
0.04 с
12

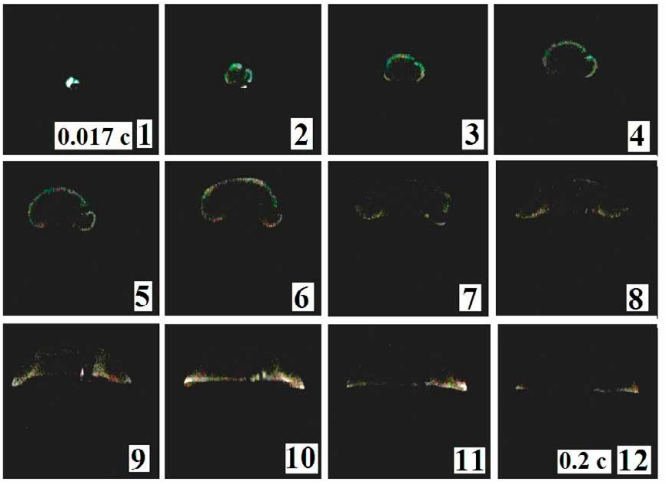
а


0.017 с
0.05 с

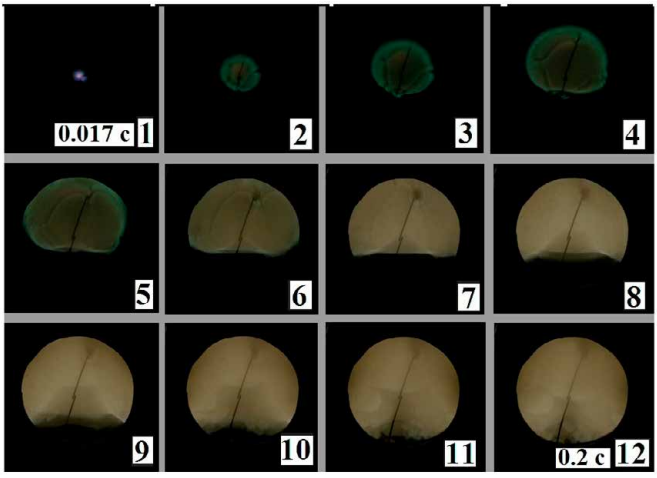
б


0.017 с
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
0.2 с
12

в



г



Д

Рис.1.4. а) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси 1.5% C_4H_8 + 10%H_2 + 88.5% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 300 кадров/с.
б) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси 1.5% C_4H_8 + 7.5%H_2 + 91% воздух при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;
в) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 0.5% C_4H_8 + 7.5%H_2 + 92% воздух при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;
г) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 1% C_4H_8 + 5.8%H_2 + 93.2% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с.
д) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 1% C_4H_8 + 6.5%H_2 + 92.5% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда.

Из сравнения последовательностей видеоизображений, приведенных на Рис.1.4 (а-д) видно, что в присутствии этой добавки горение смесей, содержащих два горючих компонента, заметно ускоряется, т.е. в согласии с [18] наблюдается ускорение изобутеном окисления водорода, который сгорает быстрее, чем в отсутствие изобутена; при этом добавка изобутена изо-C_4H_8, в таких количествах не является горючей.

Действительно, из Рис. 1.1б и Рис. 1.4а видно, что 1.5% добавка изобутена ускоряет горение 10% H_2 в воздухе по сравнению с 10% H_2 в воздухе без добавки в несколько раз; из Рис. 1.4 (б,в) видно, что увеличение добавки изобутена в 3 раза ускоряет горение 7.5% водорода с воздухом также приблизительно в 3 раза. Даже вблизи предела горения добавка изобутена значительно ускоряет процесс горения водорода Рис.1.4 (г,д).

Кроме того, как видно из Рис.1.4 (а, б, д), газодинамические особенности распространения фронта горения бедных смесей водорода в присутствии добавки углеводорода также качественно изменяются; с увеличением содержания углеводородной добавки неоднородности проявляются уже не в виде ячеек, а в виде “складок” на поверхности фронта пламени, которые не наблюдаются при горении бедных водородо-воздушных смесей в отсутствие углеводородной добавки. Это означает, что устойчивость фронта горения возрастает.

Отметим, что химический механизм горения комбинированных горючих на основе бедных смесей водорода в присутствии углеводородов в литературе не рассмотрен. Вместе с тем, решение этого вопроса необходимо для корректного численного моделирования горения бедных бинарных смесей водорода и углеводорода с воздухом. На Рис.1.5 приведены зависимости нормальных скоростей распространения пламени водородо-воздушных смесей в присутствии добавок изобутена и CO_2 от содержания горючего в смеси, измеренные на начальной стадии процесса горения (из первых кадров видеосъемки, когда фронт пламени еще сохраняет сферическую форму) с использованием уравнений (1.1) и (1.2).

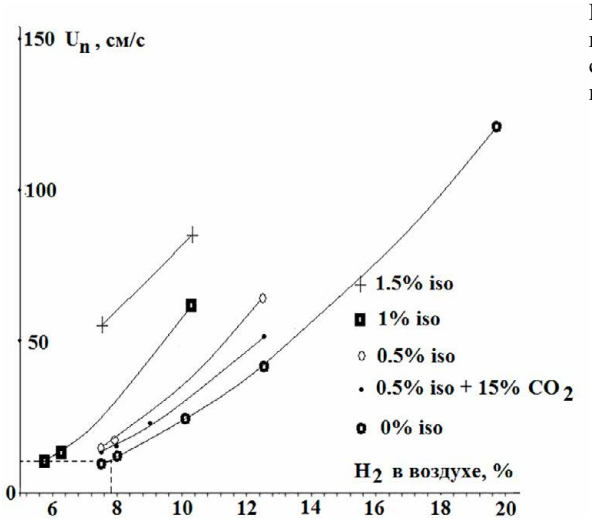


Рис.1.5. Нормальные скорости горения водородо-воздушных смесей в присутствии добавок изобутена и CO_2.

Нормальные скорости горения в отсутствие добавок (0% изо-C_4H_8 на Рис.1.5), измеренные в данной работе, согласуются с [12]. Из рис. 1.5 видно, что 1.5% добавка изобутена является наиболее эффективной и обеспечивает увеличение нормальной скорости пламени комбинированного горючего по сравнению с горением бедной смеси водорода в воздухе более чем в 5 раз. Флегматизирующая горение добавка CO_2 приводит к уменьшению скорости пламени (Рис.1.5, см. также [12]).

Из Рис. 1.5 видно также, что для достижения одной и той же скорости распространения пламени, для, например, 5.8% водорода в воздухе требуется или 1% изо-C_4H_8 или 2% H_2 (пунктирные прямые на Рис.1.5). Одна из причин наблюдаемой эффективности углеводородной добавки может быть связана с тем, что тепловой эффект окисления изобутена составляет 2549,7 кдж/моль, а водорода - 242,9 кдж/моль [12], соответственно, при горении углеводородной добавки тепла выделяется в 10 раз больше, чем при горении водорода. Это обеспечивает увеличение скорости пламени за счет увеличения адиабатической температуры горения. Другой причиной может являться изменение кинетики горения при наличии углеводородной добавки, что важно на начальной стадии процесса распространения пламени, когда инициирование искровым разрядом приводит к возникновению активных центров, инициирующих горение, как с участием водорода, так и углеводорода.

Отметим в заключение, что в бедных водородо-воздушных смесях, в отличие от богатых [18] добавка углеводорода сгорает полностью в избытке окислителя (что сопровождается свечением, см. Рис.1.4 (а-д)), поэтому для расчета скорости пламени в присутствии углеводородной добавки наряду с механизмом окисления водорода необходимо введение эффективного процесса с участием углеводорода и в дальнейшем учет важнейших элементарных реакций горения углеводорода.

Резюмируем коротко полученные результаты. Установлено, что ячеистые пламена бедных водородо-воздушных смесей на начальной стадии горения распространяются сферически симметрично. Поэтому расчет скорости ячеистого горения бедных водородо-воздушных смесей можно осуществлять по изменению видимого радиуса сферического пламени. Поле силы тяжести лишь затем искажает форму фронта горения для смесей вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени. Показано, что для описания возникновения ячеек в поле силы тяжести при H_2 <10% применимо приближение Буссинеска; привлечение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды дает возможность описания сферически-симметричного во всех направлениях режима распространения фронта горения, наблюдаемого при горении бедных смесей в условиях микрогравитации. Показано, что погрешность экспериментальных данных по распространению пламени в бедных водородо-воздушных смесях не дает возможности провести надежную верификацию различных расчетных моделей и тем более подробно детализировать кинетический механизм горения водорода, необходимый для описания горения бедных водородо-воздушных смесей. С использованием метода цветной скоростной киносъемки показано, что добавки изобутена изо-C_4H_8 в количествах ниже нижнего концентрационного предела

воспламенения (до 1.5%) приводят к увеличению, а добавка CO_2 – к уменьшению скорости пламени. Установлено, что газодинамические особенности распространения фронта горения бедных смесей водорода в присутствии добавки углеводорода также качественно изменяются; с увеличением содержания углеводородной добавки неоднородности проявляются уже не в виде ячеек, а в виде "складок" на поверхности фронта пламени, которые не наблюдаются при горении бедных водородо-воздушных смесей в отсутствие углеводородной добавки. Это указывает на возрастание устойчивости фронта горения. Одной из причин увеличения скорости пламени может являться увеличение адиабатической температуры горения. Другой причиной может быть изменение кинетики горения при наличии углеводородной добавки.

Приложение

3D-моделирование в условиях отсутствия силы тяжести осуществляли следующим образом. Химическую реакцию представляли одной реакцией по закону Аррениуса. В приближении Буссинеска считается, что среда несжимаема за исключением термического расширения которое создаёт гидростатическую силу. В этом приближении уравнения Навье-Стокса имеют вид:

$$\mathrm{grad}(U) = 0 \qquad (1.3)$$

$$\partial U/\partial t + U\,\mathrm{grad}\,(U) + \mathrm{grad}(p) = \nu\,\mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\,(U)) + F \qquad (1.4)$$

где U – вектор скорости, p – давление, ν – кинематическая вязкость, $F = 0$ – вектор внешних сил.

Уравнение (1.3) представляет собой уравнение непрерывности, (1.4) – сохранение момента.

Безразмерная форма уравнений Навье-Стокса (T – температура, C – концентрация) в согласии с [11] имеет вид:

$p=\rho T$ (уравнение состояния),

$\rho = \rho_0\,(1 - \alpha(T-T_0))$ (приближение Буссинеска),

$\mathrm{grad}(U) = 0$

$\partial U/\partial t + U\,\mathrm{grad}\,(U) + \mathrm{grad}(p) = 1/\mathrm{Re}\,(\mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\,(U)))$,

$\partial T/\partial t + U\,\mathrm{grad}\,(T)) = 1/(\mathrm{RePr}_T)\,(\mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\,(T))) + \beta_2 RC$,

$\partial C/\partial t + U\,\mathrm{grad}\,(C)) = 1/(\mathrm{RePr}_C)\,(\mathrm{div}\,(\mathrm{grad}\,(C))) + \beta_1 RC$,

$\mathrm{Re} = 10^5$, $\mathrm{Pr}_T = \mu C_p/\lambda = 0{,}72$ [18]; $\mathrm{Pr}_C = \mu C_p/D = 0{,}5\,\mathrm{Pr}_T$ (λ – коэффициент теплопроводности, $D = 2\lambda$ – коэффициент диффузии, $D>\lambda$ для бедной водородом смеси [8]). Реакция первого задана законом Аррениуса RC (C, T) = (1-C) exp [ζ (1-1/T)], Температура стенок внешней сферы составляет T_0, концентрация C на стенке сферы равна нулю. Пламя инициировали нагреваемым внутренним кубом (Рис. 1.2, д). Температура инициирования пламени стенкой внутреннего куба составляет $5T_0$, температура в объеме – T_0, начальная концентрация $C_0 = 0$; другие параметры положены равными $T_0 = 1$, $\alpha = 9{,}10^{-3}$, $\rho_0 = 6{,}10^{-3}$, $\zeta = 10$, $\beta_2 = 0{,}3$, $\beta_1 = 0{,}2$. Использовали программный пакет FlexPde 6.0 [15].

Для качественного рассмотрения условий возникновения ячеистых структур в 2D-модели использовали пример BUOYANT.PDE из программного пакета метода конечных элементов FlexPde 6.0 [15] для решения

двумерной задачи. Рассматривается реактор кругового сечения с поджиганием ступенькой на горизонтальной оси. Расчет проводят в верхней половине области (рис. 1.2). Химический процесс представлен одной реакцией в форме Аррениуса. В приближении Буссинеска [19] предполагаем, что среда несжимаема, за исключением тепловых эффектов расширения. Форма уравнений Навье-Стокса для несжимаемой среды:

$\mathrm{grad}(U) = 0$, $\partial U/\partial t + U\ \mathrm{grad}\ (U) + \mathrm{grad}(p) = \nu\ \mathrm{div}\ (\mathrm{grad}\ (U)) + F$,

где U – вектор скорости, p – давление, ν – кинематическая вязкость, F – вектор массовых сил.

Первое уравнение выражает сохранение импульса, в то время как второе выражает сохранение массы.

Используя соотношения $\mathrm{grad}\ (U) = 0$ и $\mathrm{grad}\ (\mathrm{rot}\ (U)) = 0$, и определение $w = \mathrm{rot}\ (U)$, получаем уравнение импульса в виде:

$\partial w/\partial t + u\partial w/\partial x + v\partial w/\partial y = \nu\mathrm{div}(\mathrm{grad}(w)) - g\partial\rho/\partial x$

с учетом того, что в двух измерениях у скорости есть только два компонента, u и v, и у вихря только один, представленный как w.

Рассмотрим теперь уравнение непрерывности. Если мы определяем скалярную функцию φ таким образом, что $u = \partial\varphi/\partial y$, $v = -\partial\varphi/\partial x$, тогда $\mathrm{grad}(U) = \partial^2\varphi/\partial x\partial y - \partial^2\varphi/\partial y\partial x = 0$, и уравнение непрерывности удовлетворено точно, тогда $\mathrm{div}\ (\mathrm{grad}\ (\varphi)) = -w$. Если F – сила тяжести, то $F = (0, -g\rho)$ и $\mathrm{rot}(F) = -g\partial\rho/\partial x$, где ρ – плотность, и g – ускорение силы тяжести. Если жидкость линейно расширяется с температурой T, то

$\rho = \rho_0(1+\alpha(T-T_0))$ и $\mathrm{rot}(F) = -g\,\rho_0\alpha\,\partial T/\partial x$.

для температуры имеем $\mathrm{div}(\lambda\ \mathrm{grad}(T)) = \rho_0 C_p(\partial T/\partial t + u\ \partial T/\partial x + v\ \partial T/\partial y)$, λ – коэффициент теплопроводности, C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Скорость реакции первого порядка задается законом Аррениуса $RC(C,\text{-}\mathrm{Temp}) = (1\text{-}C).\ \exp[\gamma(1\text{-}1/T)]$ и с учетом диффузии система уравнений принимает вид:

$\partial w/\partial t + u\partial w/\partial x + v\partial w/\partial y = \nu\mathrm{div}(\mathrm{grad}(w)) - g\,\partial\rho/\partial x$,

$\mathrm{div}\ (\mathrm{grad}\ (\varphi)) = -w$,

$\mathrm{div}(\lambda\ \mathrm{grad}(T)) + \beta_2 RC = \rho_0 C_p(\partial T/\partial t + u\partial T/\partial x + v\partial T/\partial y)$,

$\mathrm{div}(D\ \mathrm{grad}(C)) + \beta_1 RC = \partial C/\partial t + u\partial C/\partial x + v\partial C/\partial y$

и уравнение состояния $p = \rho T$.

Температура стенок внешнего цилиндра составляет T_0, C на стенке внешнего цилиндра равна нулю, для плотности на стенке внешнего цилиндра задано граничное условие второго рода. На отрезке оси абсцисс, разделяющей верхнюю и нижнюю половины цилиндра, заданы граничные условия второго рода для температуры, концентрации и плотности. Начальная температура инициирования пламени на ступеньке составляет $5T_0$, начальная температура в объеме T_0, начальная концентрация $C_0 = 0$; прочие параметры положены равными $T_0 = 1$, $D = 1$, $\lambda = 0{,}01$, $\alpha = 0{,}009$, $\rho_0 = 10^{-2}$, $\gamma = 16$, $\nu = 0{,}001$, $\beta_2 = 0{,}3$, $\beta_1 = 0{,}2$, $g = 0$ (рис. 1.3, а), $g = 980$ (Рис. 1.3, б).

Для сжимаемой среды уравнения Навье-Стокса в отсутствие силы тяжести записываются следующим образом [18]:

$\partial U/\partial t + U\mathrm{grad}\ (U) + \mathrm{grad}(p) = \nu\mathrm{div}\ (\mathrm{grad}\ (U)) + \mu\sigma\ (\sigma\ U) + F$, $\partial\rho/\partial t + \mathrm{grad}(\rho U) = 0$.

При введении функции w уравнение момента с учетом тождества $\mathrm{rot}(\mathrm{rot}(w)) = \sigma(\sigma w) - \mathrm{div}(\mathrm{grad}(w))$ принимает вид:

$$\partial w/\partial t + u\partial w/\partial x + v\partial w/\partial y = \nu\mathrm{div}(\mathrm{grad}(w)) + \mu(\mathrm{rot}(\mathrm{rot}(w)) - \mathrm{div}(\mathrm{grad}(w)))$$

наряду с уравнениями неразрывности, температуры и концентрации:

$$\partial\rho/\partial t + \mathrm{grad}(\rho U) = 0,$$

$$C_p/(\rho\mathrm{RePr})\mathrm{div}(\mathrm{grad}(T)) + \beta_2 RC - (\partial T/\partial t + u\partial T/\partial x + v\partial T/\partial y) =$$

$$= C_p(C_p - 1)/(\rho\mathrm{Re})((\partial u/\partial y + \partial v/\partial x)^2 + \tfrac{2}{3}((\partial u/\partial x + \partial v/\partial y)^2) + (\partial v/\partial y)^2 + (\partial u/\partial x)^2)),$$

$$\mathrm{div}(D\,\mathrm{grad}(C)) + \beta_1 RC = \partial C/\partial t + u\partial C/\partial x + v\partial C/\partial y.$$

При этом использовали те же начальные и граничные условия, которые приведены выше, а также полагали $\mathrm{Re} = 10^5$, $\mathrm{Pr} = 1$, $\mu = \nu/3$ (рис. 1.3, в). Масштабы для обезразмеривания были выбраны следующим образом [18]: L – длина, T_0 – начальная температура, давление $R\rho_0 T_0$, скорость – $(\gamma RT_0)^{1/2}$, время – $L/(\gamma RT_0)^{1/2}$. Безразмерные параметры $\gamma = C_p/C_v$, $\mathrm{Pr} = \mu C_p/\lambda = 0{,}72$ [18] (λ − коэффициент теплопроводности), $\mathrm{Re} = \rho_0(\gamma RT_0)^{1/2} L/\nu$.

§2. Изучение инициированного искрой воспламенения смесей метана и пентана с воздухом методом скоростной киносъёмки.

Как указано в §1, в реальных условиях процессы газофазного горения протекают в условиях нестационарных течений, колебаний плотности и давления, т.е. носят нестационарный характер. Как показано Л.Д.Ландау, плоское пламя с гидродинамической точки зрения должно быть неустойчивым [19].

Явления, обусловленные совместным действием избирательной диффузии и гидродинамической неустойчивости, изучались многими авторами [3, 20-22]. В этих работах использовали приближение высокой энергии активации одностадийной реакции, подчиняющейся закону Аррениуса. Учитывали также то, что сила тяжести облегчает стабилизацию пламени. Наиболее полное описание условий стабильности ламинарного пламени дано в [23].

Несмотря на то, что внутренняя неустойчивость плоского пламени была признана в течение почти столетия и что первые попытки аналитического описания были выполнены более чем пятьдесят лет назад, данные по экспериментальным измерениям скоростей роста возмущении плоского пламени стали появляться в литературе сравнительно недавно. Одна из причин этого связана с экспериментальной трудностью управления первоначально плоским фронтом пламени заранее перемешанных смесей в режиме, в котором плоский фронт неустойчив.

Прямая экспериментальная проверка гипотезы Ландау была выполнена в [24]. Отметим, что фронт пламени не характеризуется лишь одной характеристической частотой, но набором частот, что обусловливает существование областей нестабильности пламен [2-4, 12]. Важной особенностью является то, что границы области нестабильности смещаются с возрастанием акустической амплитуды, т.е. можно стабилизировать плоский фронт пламени в отношении гидродинамической неустойчивости с помощью внешнего акустического поля. В [24] описан эксперимент, в котором скорость роста ячеистых структур на границе плоского пламени была непосредственно измерена. Плоскую форму неустойчивого фронта ламинарного пламени поддерживали посредством наложения акустического поля. Скорость роста двухмерных возмущений во времени наблюдали после выключения акустического поля. Таким образом, проверить гипотезу Ландау удалось при наложении внешнего фактора – акустического поля. Этот эксперимент также иллюстрирует взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического [25].

В экспериментах со сферическим ФП возможны условия, в которых на определенной стадии распространения ФП может реализоваться как невозмущенный, его возмущения развиваются медленнее, чем у плоского пламени. Возникновение неустойчивости у сферического пламени имеет специфику, связанную с тем, что у него непрерывно растет площадь поверхности фронта. Если возмущения на сферическом ФП увеличиваются медленнее, чем по линейному закону, по которому растет радиус сферы в целом, ФП со временем выглаживается, несмотря на увеличение абсолютной величины амплитуды искривлений; свойства пламени при этом приближаются к

свойствам невозмущенного сферического ФП [29]. Таким образом, у сферического пламени возмущения растут во времени медленнее, чем у плоского пламени [29]. Однако после того, как фронт пламени теряет сферическую форму, например, при распространении в цилиндрическом канале, условия для быстрого роста поверхности ФП исчезают и должна проявиться неустойчивость, предсказанная Л.Д. Ландау [19]. В таком эксперименте не требуется внешней стабилизации пламени, поскольку исходный сферический ФП до момента касания стенок реактора является изначально невозмущённым.

В настоящем параграфе на примере горения смесей метана и пентана с воздухом описано исследование пространственного распространения ФП в бомбе постоянного объема в условиях, когда ФП теряет сферическую форму и проявляется неустойчивость плоского фронта пламени по Ландау. Мы полагали, что торможение ФП и продуктов реакции при касании стенки фронтом пламени будет сопровождаться возникновением неустойчивости горения; при этом дополнительной причиной неустойчивости горения в наших условиях будет вплеск холодного газа из магистралей и его воспламенение, а также усиление акустических колебаний, многократно проходящих через ФП.

С этой целью в настоящем параграфе описано исследование пространственного распространения ФП стехиометрических смесей пентана с воздухом, метана с кислородом и бедных смесей метана в воздухом при атмосферном давлении и начальной температуре 298К в бомбе постоянного давления с помощью цветной скоростной киносъемки, в присутствии добавок инертного газа.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в цилиндрическом реакторе объемом 2826 см^3 из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съемными крышками и окном из оптического кварца на торце (Рис.2.1).

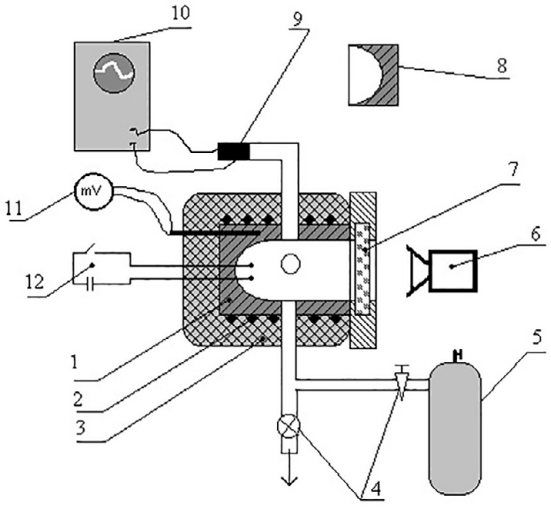


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки: сферически-цилиндрический реактор, 2- электронагреватель, 3- теплоизоляция, 4- вентили, 5- смеситель, 6- цифровая кинокамера, 7 – оптическое окно, 8 – полусферическая вставка, 9 – датчик давления, 10 – система регистрации информации на основе АЦП и компьютера, 11 – цифровой милливольтметр, 12 – система искрового зажигания, 13 – газоподводящая магистраль.

В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. В отдельных экспериментах с торцов в реактор вводили пустотелые вставки, благодаря которым реакционный объем принимал сферическую форму с радиусом 6 см, при этом электроды оказывались в центре реакционного объема.

При визуализации пламени "сбоку" использовали реактор диаметром 140 мм и длиной 700 мм, выполненный из кварцевого стекла, укрепленный вакуумно плотно с обеих сторон в двух шлюзах из нержавеющей стали. Шлюзы были снабжены отверстиями для ввода газов, электрическими вводами для инициирования реакции, регистрации температуры и давления и герметичной дверцей для установления электродов (Рис.2.2).

Эксперименты в обоих реакторах проводили в следующей последовательности. Заранее приготовленную в баллоне горючую смесь заданного состава (см.ниже) напускали в реактор до нужного давления и затем проводили инициирование искрой (0.91 Дж). Регистрацию воспламенения и распространения ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку.

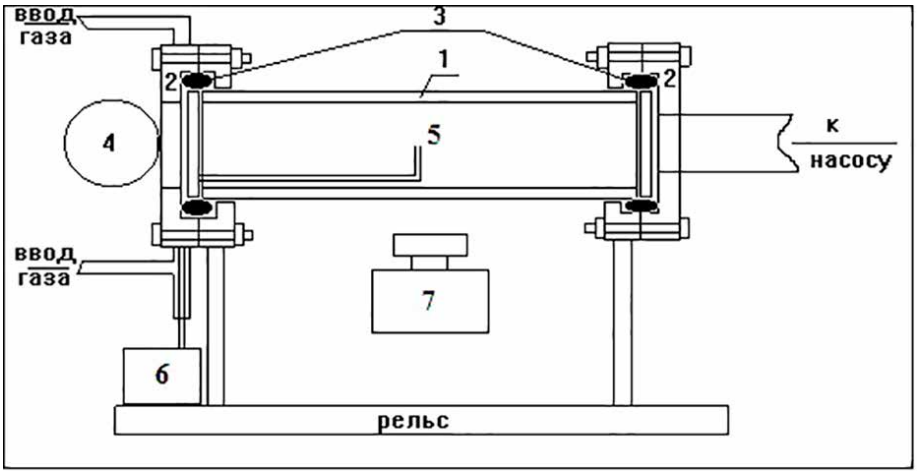


Рис.2.2. Кварцевый реактор для визуализации пламени сбоку. 1 – кварцевая труба, 2 – металлический шлюз, 3- прокладка из витона, 4- дверца шлюза, 5- электроды поджига, 6-искровой разрядник, 7- видеокамера Casio Exilim F1 Pro.

Давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью индукционного датчика давления ДД10, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Поскольку реакции окисления углеводородов не сопровождаются изменением числа молей, при распространении пламени регистрировали превышение давления над исходным атмосферным. Перед каждым опытом реакторы откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторах контролировали образцовым манометром и вакуумметром. Газы CH_4, C_5H_{12}, Ar, Kr, CO_2 использовали марки "охч".

Эксперименты в реакторе из нержавеющей стали проводили со стехиометрическими смесями н-пентана (C_5H_{12}) с воздухом, разбавленными аргоном (Ar), а также бедными смесями метана с воздухом при общем атмосферном давлении. Добавки Ar к заранее приготовленной стехиометрической смеси 2.5%C_5H_{12}–97.5% воздух составляли 15%–30%.

В кварцевом реакторе при визуализации пламени сбоку использовали разбавленную стехиометрическую смесь метана с кислородом (15.4%CH_4 + 30.8%O_2 + 46%CO_2 + 7.8%Kr) . Смесь напускали в реактор до общего давления 160 Торр. CO_2 добавляли для уменьшения скорости распространения пламени с целью повышения качества видеосъемки. Криптон добавляли, чтобы уменьшить порог инициирования для искрового разряда.

Результаты и обсуждение эксперимента

На Рис. 2.3-2.5 представлены кадры скоростной киносъемки распространения ФП для различных составов горючих смесей.

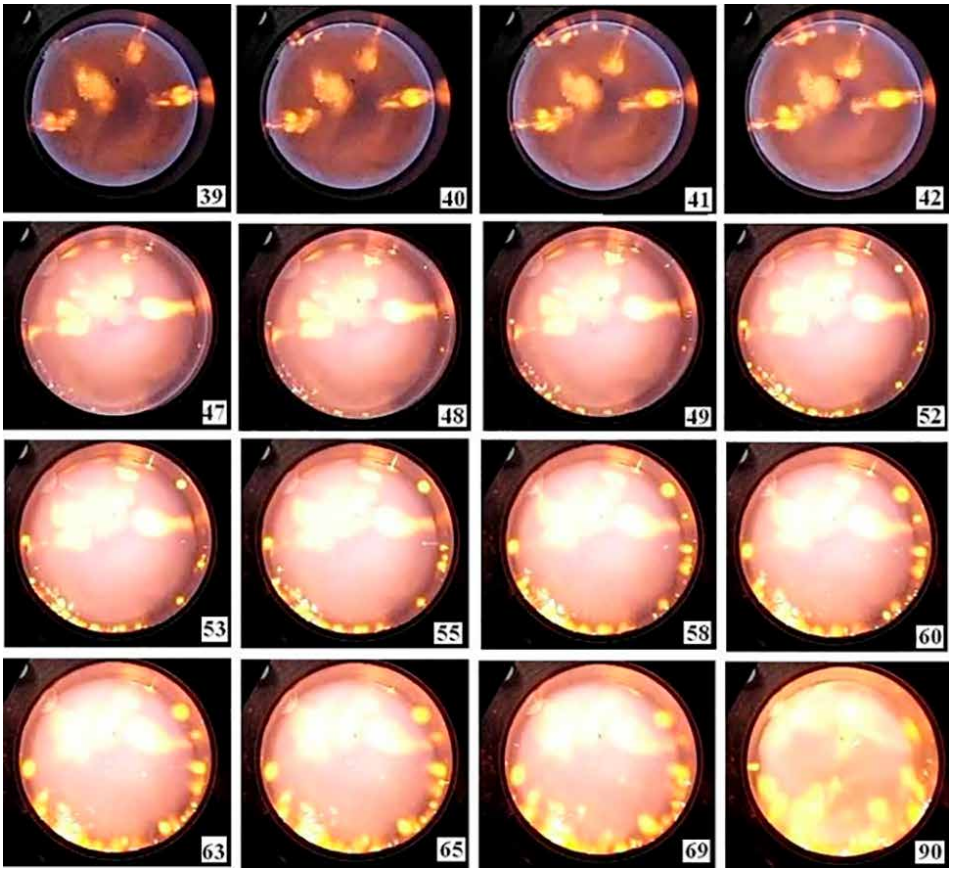


Рис.2.3. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров 600 $с^{-1}$ Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. 80%$(C_5H_{12}+O_2)_{стех}$ + 20% Ar. To = 298K, Eo = 0.91 Дж.

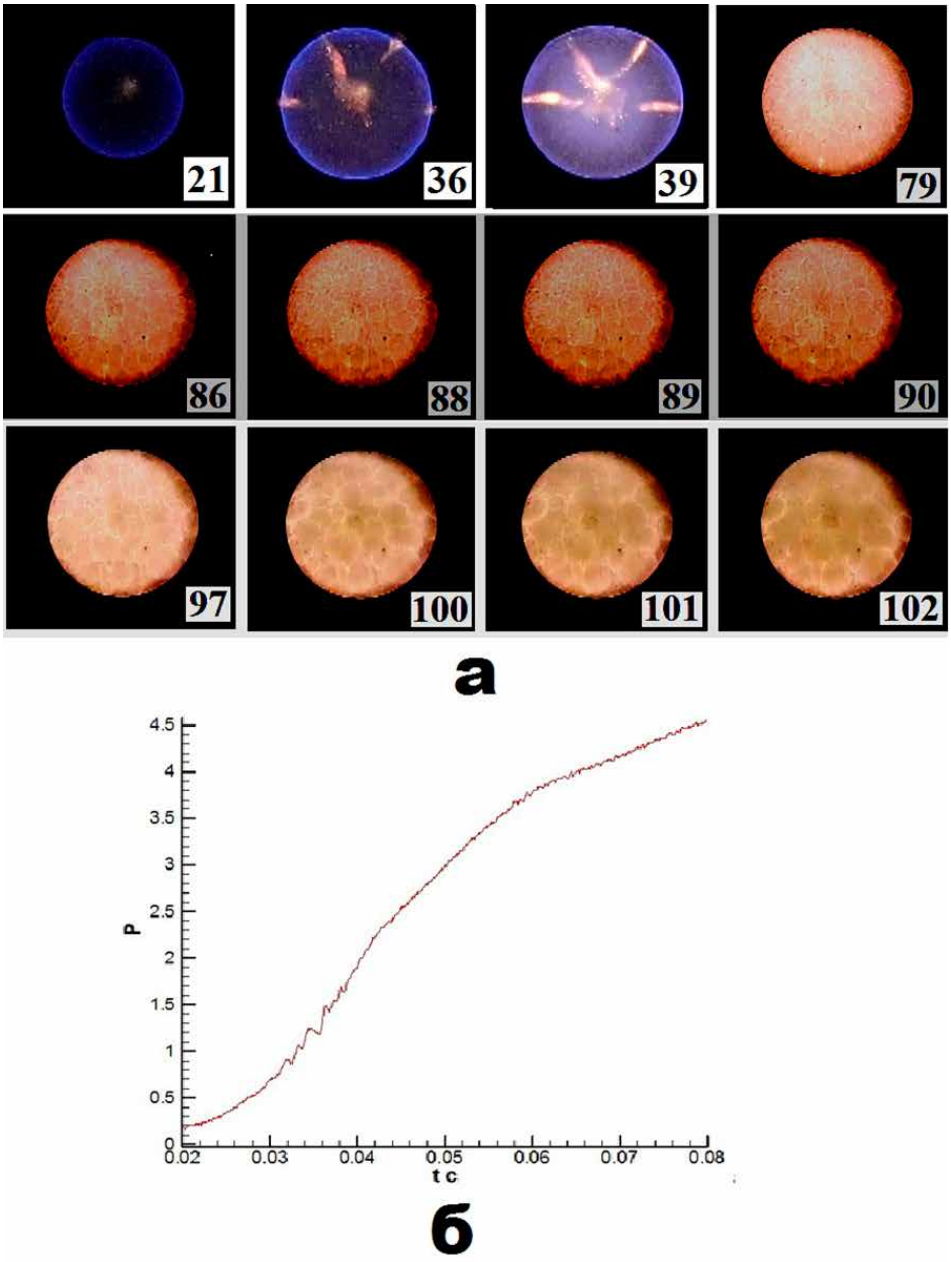


Рис.2.4. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров 600 c^{-1} Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.
а – 80%$(C_5H_{12}+O_2)_{стех}$ + 20% Ar.

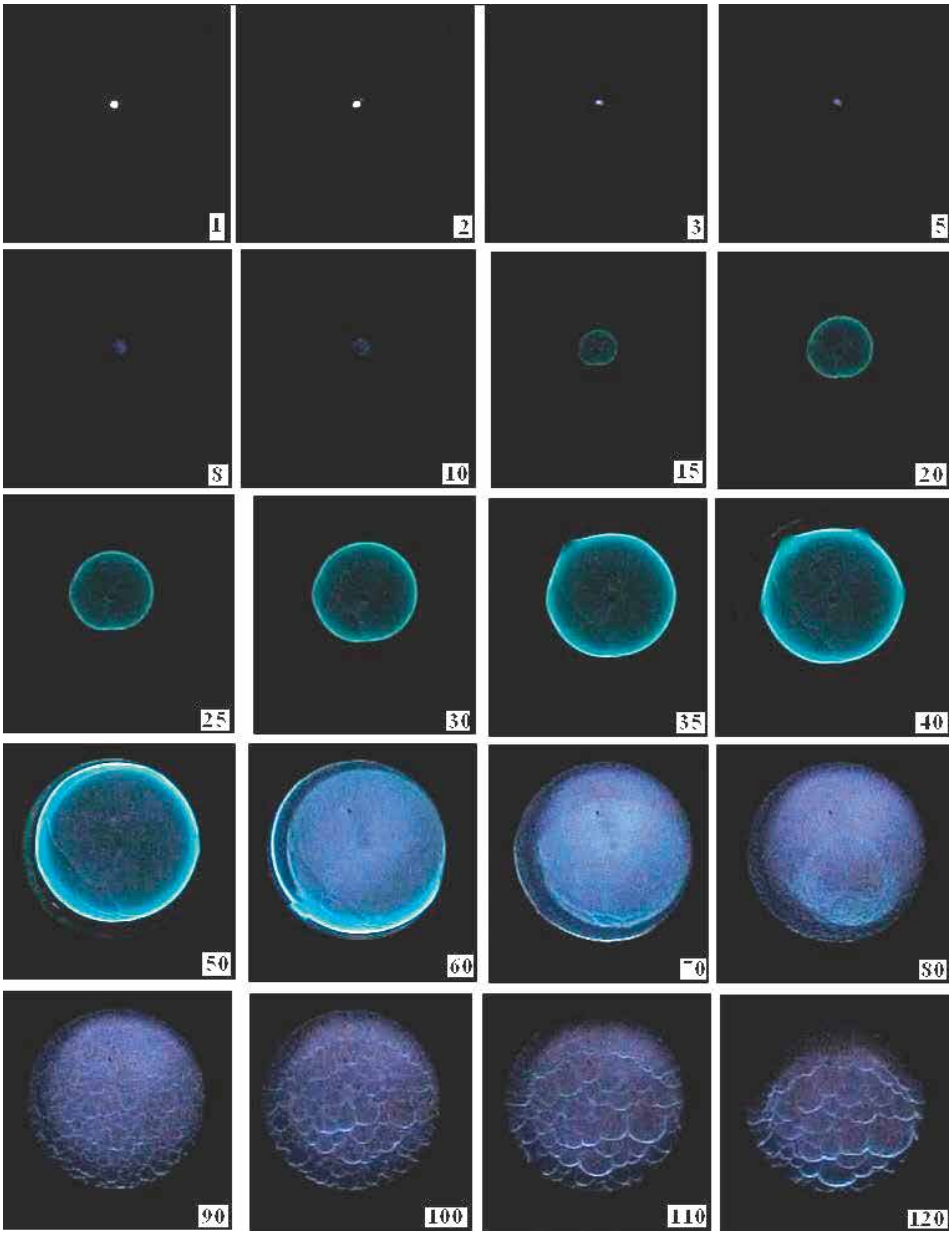


Рис.2.5. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров 600 $с^{-1}$. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. 89.5%$(C_5H_{12}+O_2)_{стех}$ + 10% CO_2 + 0.5 % CCl_4, To = 298K, Eo = 0.91 Дж

По результатам киносъемки можно отметить характерные промежутки времени, соответствующие определенным этапам изменения состояния поверхности ФП и скорости его распространения (Рис. 2.6), которые присущи горению всех исследованных реакционных смесей от момента инициирования искровым разрядом до конца горения. Эти промежутки времени представлены на зависимости изменения общего давления от времени в цилиндрическом сосуде (Рис.2.6а).

Интервал 0-t_1 соответствует времени выхода скорости распространения ФП на стационарный режим с момента поджига. При этом регистрируется очаг ФП диаметром 0.2-0.3 см [26, 27], скорость роста которого с некоторой задержкой во времени, определяемой горючестью смеси ([26, 27], также см. Рис.2.6б, кривые 1", 3') увеличивается, пока не достигнет стационарной. Возможность существования минимального размера очага сферического пламени следует уже из самого вида уравнения распространения пламени для случая Le =1 в сферических координатах [28]:

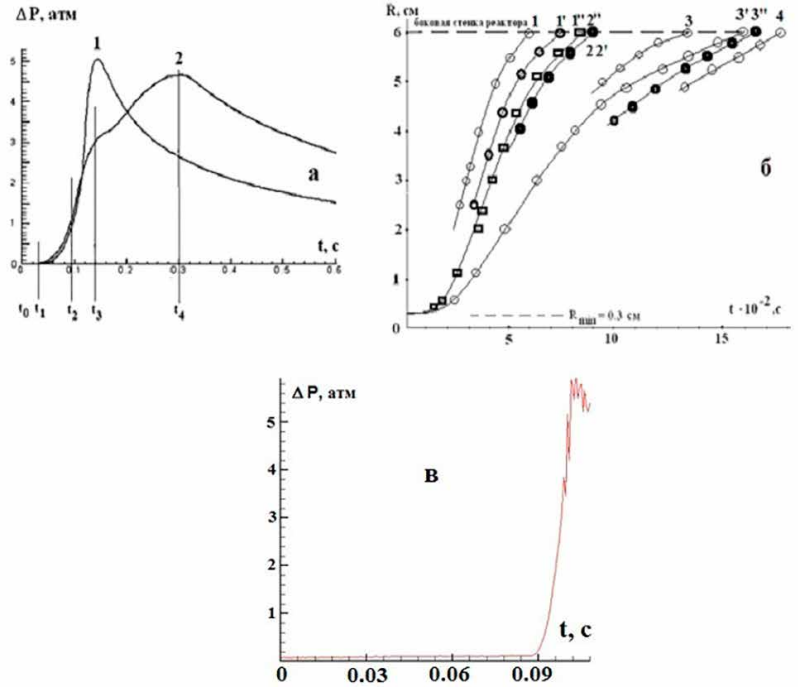


Рис. 2.6. Изменение давления и видимого радиуса пламен н-пентана.
а) Сравнение осциллограмм давления, полученных в сферическом -1 и сферически-цилиндрическом - 2 реакторах. Стехиометрическая смесь пентана с воздухом +10%CO_2.
б) Динамика увеличения видимого радиуса фронта ламинарного пламени в зависимости от состава горючей смеси до момента контакта с боковой поверхностью реактора (Ро = 1атм, То = 298К): 1 – 80%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 20% Ar; 2 – 70%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 30% Ar, 3 - 65%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 35% Ar; 1'–90%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 10%CO_2; 2' - 85%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 15% CO_2; 3' – 82.5%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 17.5%CO_2; 4 – 80%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 20%CO_2; 1'' - 89.5%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 10%CO_2 + 0.5% CCl_4; 2'' - 89%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 10%CO_2 + 1% CCl_4; 3'' - 88%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 10%CO_2 + 2% CCl_4
в) 80%(C_5H_{12}+воздух)$_{стех}$ + 20% Ar, Ро = 1атм, То = 298К, частота регистрации – 8 КГц.

$\partial T/\partial t = \chi \Delta T + F(T) = \chi\, 1/r^2\, \partial/\partial r(r^2 \partial T/\partial r) + F(T) = \chi \partial^2 T/\partial r^2 + 2\chi/r \partial T \partial r + F(T)$ (2.1)

где F(T) – скорость тепловыделения, r – радиус. Полагая систему инвариантной к сдвигу, т.е. $\xi = R - U_n t$, получаем из уравнения (1) из [28]:

$$- U_n\, dT/d\xi = \chi d^2T/d\xi^2 + 2\chi/r dT/d\xi + F(T) \qquad (2.2)$$

Перенося второй член из правой части налево, получаем, что в отличие от плоской задачи в левую часть вместо U_n^0 войдет $U_n + 2\chi/R$, т.е.

$$U_n = U_n^0 - 2\chi/R \qquad (2.3)$$

где U_n, U_n^0– нормальные скорости искривленного и плоского пламени соответственно, *R* – радиус ФП.

Из уравнения (2.3) следует, что значению $U_n = 0$ соответствует величина радиуса очага $Rmin = 2\chi/U_n^0 = 2L \approx 0.25$ см, в согласии с его экспериментальным значением 0.3 см ([12,13], Рис.2.6б, кривые 1", 3') где $L = \chi / U_n^0$ – толщина ФП [28, 29]. Например, для Le =1; $\chi = D = D_0(T_{bp}/T_0)^{1.5}\, P/P_0$ [1]; $P=P_0$ = 1атм, $D_0 \approx 0.1$ см^2/с, $T_{bp} \approx 1400$K (температура пламени), $U_n^0 = 10$ см/с.

Интервал $t_1 - t_2$ соответствует стационарному распространению ФП до момента t_2 касания боковой поверхности реактора. Непосредственно перед моментом касания видимая скорость фронта ФП уменьшается (Рис.2.6б) и ФП деформируется вблизи отверстий газоподводящих магистралей (Рис. 2.3б, кадры 35, 40; Рис.2.3 а, кадры 40, 50; Рис. 2.3в, кадры 70, 80).

Дальнейшее распространение ФП продолжается в цилиндрической части реактора в направлении торца. Интервалу $t_2 - t_3$ соответствует распространение ФП в цилиндрическом канале. При этом наблюдается инжекция холодной горючей смеси из объема магистралей в продукты горения в реакторе (Рис. 2.3, 2.4), которая для стехиометрической смеси в отсутствие разбавителя сопровождается возникновением акустических колебаний в реакторе. В сравнительно быстрогорящих (не сильно разбавленных смесях) наблюдается появление очагов излучения (горячих точек) по периметру контакта ФП с поверхностью при переходе к режиму горения в цилиндре (Рис.2.3).

При переходе к режиму горения в цилиндре в разбавленных смесях к моменту t_3 на поверхности ФП возникают возмущения в виде ячеек. Действительно, на этапе сферического пламени, радиус которого растет так быстро, что на этом фоне неустойчивость не развивается, ФП не возмущен. На этапе же распространения вдоль реактора возникает гидродинамически неустойчивое плоское пламя, как и предсказывает теория [19]. Эта неустойчивость сопровождается образованием ячеистых структур.

Интервалу времени $t_3 - t_4$ соответствует процесс догорания, при этом некоторые смеси догорают без образования ячеек. Образование ячеек характерно для определенной степени разбавления инертной добавкой – в быстрогорящих (неразбавленных и слабо разбавленных) смесях ячейки не регистрируются (вместо них образуются горячие точки). Ячеистые структуры располагаются неподвижно в пространстве, при этом размер ячеек слабо растет. С увеличением степени разбавления стехиометрической смеси ячеистые структуры смещаются в направлении силы тяжести, размер ячеек стабилизируется, и горючая смесь догорает вблизи нижней части реактора (Рис. 5, кадры 110, 120).

Рассмотрим подробнее результаты визуализации поведения ФП в ука-

занных интервалах времени ($t_1 – t_2 – t_3 – t_4$). В интервале времени $t_1 – t_2$ при движении фронта пламени к боковой стенке реактора, скорость роста R(t) уменьшается (Рис.6, см. также [23,24]). Однако, в области расположения газоподводящих магистралей (Рис.2.1) торможения ФП не происходит: ФП деформируется и вытягивается в сторону отверстий магистралей. Наиболее отчетливо этот эффект наблюдается на Рис. 2.3б, кадры 35, 40; Рис.2.4 а, кадры 40, 50; Рис. 2.4в, кадры 70, 80.

В интервале $t_2 – t_3$ изменение характера движения газовых потоков наиболее ярко проявляется для смеси 80% $(C_5H_{12}+O_2)_{стех}$ + 20% CO_2 (Рис. 2.3, кадры 39-52) в виде турбулентных факелов горючей смеси, выдуваемой из газоподводящих магистралей (см. Рис.2.1) в объем реактора.

При инжекции газа из газоподводящих магистралей в объем, уже заполненный продуктами горения, на поверхности реактора появляются горячие точки (Рис. 2.3). При дальнейшем движении ФП к торцу реактора количество горячих точек увеличивается. Природа образования горячих точек требует дальнейшего исследования.

К моменту времени t_3 резко возрастает интенсивность излучения в процессе горения (Рис. 2.4, 2.5) с последующим возмущением поверхности ФП и образованием на ней ячеистой структуры. При появлении ячеек горение происходит в малом объеме вблизи поверхности у торцов реактора и значительного повышения давления холодной горючей смеси за счет сжатия продуктами горения.

В интервале времени $t_3 – t_4$ мелкие ячейки, образовавшиеся на ФП, быстро растут за счет слияния (см., например, Рис. 2.5, кадры 90-120). Эти ячейки в процессе горения постепенно меняют направление движения под действием силы тяжести и выгорания холодной смеси от горизонтального направления в сторону торцов к вертикальному движению вниз. Вблизи боковой поверхности реактора размер ячеек стабилизируется, т.е. можно убедиться, что их распределение по размерам до конца горения остается практически постоянным.

Проведем качественное рассмотрение перехода распространения пламени из сферического в цилиндрический режим на примере двухмерной плоской задачи в проекции "вид сбоку" с целью сопоставления результатов качественного расчета с экспериментальными и установления дальнейших направлений модификации расчёта. При этом будут рассмотрены как взаимодействие ФП с торцевой стенкой реактора, так и переход ФП круговой формы к распространению в плоском канале при инициировании точечным источником. Как указано выше и как известно из литературы [30], взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического можно учесть при рассмотрении уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в акустическом приближении (что соответствует существенно дозвуковым пламенам).

Безразмерные уравнения Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха были предложены в [30-34]. Индексы t,x,y,z означают дифференцирование по t,x,y,z.

$$\rho T = P$$

$$\rho_t + (\rho u)_x + (\rho v)_y + (\rho w)_z = 0$$

$$\rho(v_t + u\,u_x + v u_y + w u_z) + P_x/\gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 u + 1/3\,K_x)$$

$$\rho(u_t + u\,v_x + v v_y + w v_z) + P_y/\gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 v + 1/3\,K_y) \qquad (2.I)$$

$$\rho(w_t + u\,w_x + v w_y + w w_z) + P_z/\gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 w + 1/3\,K_z)$$

$$\rho\,[T_t + u\,T_x + v\,T_y + w\,T_z] - (\gamma-1)/\gamma\,P_t - (\gamma-1)M^2\,[P_t + u\,P_x + v\,P_y + w\,P_z] = \nabla^2 T + \beta_1 W$$

$$\rho\,[C_t + v\,C_y + u C_x + w\,C_z] = \nabla^2 C + \beta W\,C$$

$$W = (1\text{-}C)\exp(\zeta - \zeta/T)$$

где $K = u_x + v_y + w_z$, - член, учитывающий вязкую диссипацию, σ^2 - трехмерный оператор Лапласа. $P(x,y,t) = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x,y,t) + O(M^3)$, $P_0(t)$ – статическое давление, которое рассчитывается на основе законов сохранения [31] , $p_2(x,y,t)$ –динамическое давление, Здесь (u, *v,* w) – компоненты скорости в направлениях *(x, y, z)* соответственно; ρ -плотность; T –температура. Химическая реакция представлена одностадийной реакцией Аррениуса первого порядка; *P* - давление, C – концентрация реагирующего вещества, 1-C - степень превращения, ζ - безразмерный коэффициент, имеющий смысл E/R, где E - энергия активации, R - газовая постоянная. Безразмерный параметр – критерий Шмидта $Sc = \nu/D$, D – коэффициент диффузии, ν − кинематическая вязкость, γ - отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме; β_1 характеризует выделение тепла на единицу концентрации C, β - кинетический коэффициент (пропорциональный второму числу Дамкёлера [33]). Плотность, температура, давление и концентрация обезразмерены с использованием начальных значений ρ_0=0.001 г/см^3 [12], T_0 =1, $P_0 = \rho_0 T_0$, ζ=10.5, γ=1.4, β=0.2, β_1=0.3, C_P =0.3 кал/г.град [12] и C_0=0, соответственно. Число Льюиса полагается равным Le =1, что предполагает равенство Sc = Pr, где $Pr = \rho_0 C_P \nu/\lambda$, λ -коэффициент теплопроводности и *Cp* – теплоемкость при постоянном давлении. Масштабы длины и скорости определены как $l_d^2 = Dt_d$, и $U_d = l_d/t_d$, соответственно. Тогда число Рейнольдса с учетом выбора l_d и U_d имеет вид $Re = l_d U_d / \nu = 1 / Sc$. Число Фруда $Fr = U_d^2/gl_d$, где g - ускорение свободного падения, принимали равным 0.07. Число Маха определено как $M = U_d / c_0$ и принято равным 0.025, где c_0 – скорость звука. Очевидно, если M=0, колебания давления отсутствуют. При $M \to 0$ исходное значение среднего давления P_0 становится намного выше, чем среднее значение $\rho_0 U_d^2$для колебаний давления около среднего давления P_0. Поле скоростей в зависимости от градиента давления определено этими колебаниями давления вокруг его среднего значения. Если используется стандартное представление давления, тогда обычная замена переменных $P = P_0.p$ приводит к появлению фактора $1/M^2$ в члене *grad p* в уравнении импульса [33].

Будем рассматривать двумерную задачу и исключим координату z:

$$\rho T = P \qquad (а)$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (pu)_x = 0 \qquad (б)$$

$$\rho(u_t + vv_y + uv_x) + P_y/\gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 v + 1/3\, K_y) \qquad (в)$$

$$\rho(v_t + vu_y + uu_x) + P_x/\gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 u + 1/3\, K_x) \qquad (г)\ (2.\ II)$$

$$\rho\,[T_t + v\,T_y + u\,T_x] - (\gamma-1)/\gamma\, P_t - (\gamma-1)M^2\,[P_t + uP_x + vP_y] = \nabla^2 T + \beta_1 W \qquad (д)$$

$$\rho\,[C_t + v\,C_y + uC_x] = \nabla^2 C + \beta W\, C \qquad (е)$$

$$W = (1-C)\exp(\zeta - \zeta/T) \qquad (ж)$$

$$P_{tt} - 1/M^2 \nabla^2 P = q(C_P - 1)\,\beta_1\, W_t \qquad (з)$$

где $\nabla^2 = (\,)_{yy} + (\,)_{xx}$ двумерный лапласиан, $K = v_y + u_x$, $P_{tt} = D^2P/Dt^2$, $D(\,)/Dt$ - материальная производная. В расчетах принимали, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (последнее уравнение системы (II)), которое в допущении малых возмущений, вносимых волной, можно получить из уравнений неразрывности и сохранения импульса с учетом внутренних источников энергии и в пренебрежении членами, имеющими порядок $1/M^4$ [25, 35, 36].

Поскольку последнее уравнение (з) системы (II), описывающее волновые процессы в движущейся неоднородной среде с внутренними источниками тепла получают с использованием уравнения неразрывности и уравнения сохранения количества движения ($q = l_d^2/(U_d^4\rho_0)$ – параметр, возникающий при приведении системы уравнений к безразмерному виду и в последующем качественном расчете положенный равным единице), то система (II) переопределена. Для того, чтобы количество уравнений соответствовало количеству неизвестных, из системы (II) при дальнейшем анализе исключили уравнение первого порядка (б). Использование уравнения (з) обеспечивало существенное ускорение расчетов, проведенных в настоящем параграфе, в рамках использованного в настоящей работе программного обеспечения.

В ряде расчетов скорость реакции задавали не уравнением Аррениуса, а с помощью простейшего цепного механизма:

$C \rightarrow 2n \quad (w_0)$ и $n + C \rightarrow 2n +$ продукты,

описываемую представленным выше законом Аррениуса. В этом случае уравнения (е) и (ж) системы (II) заменяли на следующие уравнения:

$$\rho\,[C_t + v\,C_y + u\,C_x] = \nabla^2 C - \beta\, n\, W$$

$$\rho\,[n_t + v\,n_y + u\,n_x] = \nabla^2 n + 2\beta\, n\, W$$

$$W = C\exp(\zeta - \zeta/T)$$

Начальное условие для концентрации исходного вещества изменяется на $C_0 = 1$.

Решение этой задачи осуществляли методом конечных элементов с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial Differential equations, 1996-2008 PDE Solutions inc. [15]. Систему уравнений (2.II) решали в квадратной области. На левой границе ступенькой задавали

условие инициирования T=10 (начальная безразмерная температура T=1) (Рис.2.7). На границах области задавали dC/dx =0, dC/dy =0, n=0 и условие конвективного теплообмена dT/dt =(T-T_0), u=0, v=0, dρ/dx =0, dρ/dy =0.

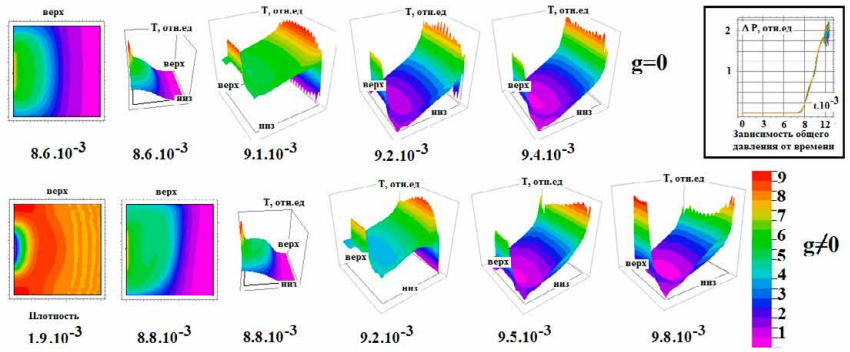


Рис.2.7. Вычисленные зависимости температуры в расчетной области от времени. Время дано в относительных единицах. В левом нижнем углу представлено возникновение акустических волн при инициировании, в правом верхнем углу – возникновение акустических колебаний на зависимости общего давления от времени. На каждом “кадре” указан “верх” (по отношению к силе тяжести) расчетной области.

На Рис. 2.7 приведены результаты качественного расчёта взаимодействия ФП в плоском канале с торцевой стенкой с целью установления влияния силы тяжести на эволюцию ячеистых структур и сравнения полученных качественных результатов с экспериментом. При этом для сокращения времени расчета задано не точечное инициирование, а инициирование участком противоположного торца. Из Рис. 2.7 видно, что после инициирования сначала возникает акустическая волна (нижний левый рисунок на Рис.2.7), затем слева направо распространяется стационарная волна горения.

При подходе волны горения к правому торцу возникает ячеистая структура, которая при g=0 перемещается однородно слева направо; размер ячеек со временем немного увеличивается. При наличии силы тяжести (нижняя строка изображений на Рис.7) видно, что ФП сначала приближается к "верхней" части правой границы расчетной области и только затем к "нижней" ее части. Соответственно ячеистая структура перемещается “сверху вниз”, в качественном согласии с экспериментом (Рис.7).

Из Рис. 2.7 (верхняя строка изображений) можно сделать также вывод, что в случае, если скорость пламени достаточно велика, и сила тяжести не воздействует на распространение пламени (т.е формально g ≈ 0), должна наблюдаться неподвижная ячеистая структура со слабо растущим размером ячеек. Это также находится в качественном согласии с экспериментом (Рис.2.4).

На основании результатов моделирования можно сделать предварительный вывод, что образование “горячих точек” (Рис.2.3) определяется состоянием поверхности, аналогично тому, как это имеет место в машинах быстрого сжатия [37].

Отметим, что наблюдается также качественное согласие расчетных и экспериментальных кривых зависимости общего давления от времени (ср. Рис. 2.6в и Рис.2.7 – верхнее правое изображение). Как видно из рисунков, на обеих кривых в конце горения наблюдаются акустические колебания.

При анализе кинетики горения, задаваемой цепным механизмом, результаты расчета те же, что и приведенные на Рис.2.5, при величине $\zeta = 7$, т.е. в согласии с [12] эффективная энергия активации процесса, протекающего по цепному механизму, меньше, чем для молекулярной реакции, описываемой законом Аррениуса. Таким образом, закономерности эволюции наблюдаемой на опыте ячеистой структуры, очевидным образом зависят от вида функции тепловыделения, которая определяется кинетическим механизмом реакции.

На Рис.2.8 наряду с киносъемкой процесса распространения пламени 50% (33% CH_4 + 67%O_2) +50%CO_2 при визуализации "сбоку" (а) приведены результаты численного моделирования распространения ФП из геометрического центра реактора с использованием системы (II), реакция задана уравнением Аррениуса (б) сверху вниз - концентрация C, температура T, плотность ρ. Видно, что имеет место качественное согласие с приведенными на том же рисунке экспериментальными результатами. На расчетных "кадрах", соответствующих экспериментальным кадрам (1-8), наблюдается возникновение неустойчивостей при переходе от сферического ФП к плоскому пламени, на расчетном кадре, соответствующем экспериментальному кадру 14, видно образование ячеек на ФП вблизи стенки реактора, подробно рассмотренное выше при анализе Рис.2.7. В условиях этого эксперимента скорость пламени сравнительно высока для того чтобы воздействие силы тяжести не было существенным. На "кадре" плотности (ρ), соответствующем экспериментальному кадру 14, наблюдается процесс инверсии пламени, в согласии, например, с расчетами [33].

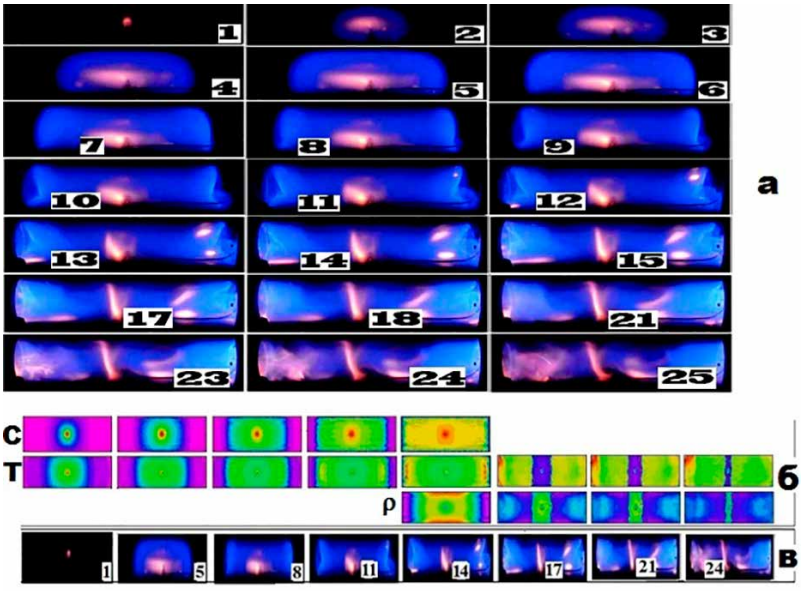


Рис.2.8. Киносъемка процесса распространения пламени 50% (33% CH_4 + 67%O_2)+50%CO_2, P = 160 Торр, из центра реактора диаметром 140 мм и длиной 700 мм (а). Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Визуализация "сбоку", 600 кадров/с
Численное моделирование распространения пламени из геометрического центра реактора с использованием системы (II), реакция задана уравнением Аррениуса (б) сверху вниз - концентрация C, температура T, плотность ρ, экспериментальные данные Рис.2.8 а (в).

Очевидно, что для перехода к описанию количественных закономерностей образования регулярных структур на ФП необходим анализ трехмерной модели. Вместе с тем, результаты двухмерного моделирования находятся в качественном согласии с отмеченной выше взаимосвязью основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического, поскольку для интерпретации наблюдаемой в наших экспериментах ячеистой структуры при взаимодействии ФП со стенкой требуется учет как гидродинамических так и акустических свойств горящего газа.

Полученные данные указывают на газодинамическую природу наблюдаемой в наших экспериментах ячеистой структуры ФП в конце горения (интервал времени $t_3 - t_4$). Таким образом, режим ячеистого горения вызван газодинамической неустойчивостью, присущей плоским пламенам [19]. На участках ФП, вогнутых по отношению к продуктам горения, происходит увеличение скорости переноса вещества, а на участках противоположной кривизны скорость переноса вещества уменьшается. В наших опытах образование ячеистой структуры происходит в условиях резкого повышения давления в реакторе и уменьшения видимой скорости распространения ФП вблизи торцов реактора. В этих условиях разбавление горючей смеси инертным газом или обеднение смеси горючим приближает смесь к пределу горения и также повышает вероятность флуктуаций тепловыделения, при этом характер движения холодного газа и продуктов горения вблизи стенки существенно отличается от их движения в объеме реактора, что, как указано выше, способствует возникновению акустических нестабильностей [38]. Необходимо отметить тот факт, что зависимость структуры ФП и роль этой структуры в эволюции фронта пламени в реакционноспособной газовой среде от начальных условий, в частности от размера реакционного объема, до сих пор недостаточно исследованы и требуют дальнейшего изучения в условиях больших объемов.

Резюмируем полученные результаты.

На примере горения стехиометрических смесей н-пентана (C_5H_{12}) с воздухом, разбавленных углекислым газом (CO_2) и аргоном (Ar), при общем атмосферном давлении показано, что при переходе распространения фронта пламени ФП от сферического к распространению в трубе в реакторе возникают явления, обусловленные неустойчивостью плоского пламени. Показано, что при торможении ФП вблизи торцевой стенки реактора горение проявляется в виде ярких, медленно увеличивающихся в размерах горячих точек, при дальнейшем разбавлении горючей смеси гладкий ФП приобретает ячеистую структуру. Показано, что качественное моделирование полученных результатов возможно при анализе уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха. Полученные результаты по визуализации распространения ФП важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

§3. Возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом

Как известно, горение является источником звуковых колебаний. Звук, генерируемый горением, играет важную роль при обеспечении стабильного функционирования двигателей, турбин и т.д. [38], поскольку, в частности, интенсивные колебания давления приводит к нежелательным дополнительным нагрузкам на стенки устройства сгорания. С другой стороны, известно [39], что в колеблющихся потоках происходит существенное ускорение различных тепломассообменных процессов (смесеобразования, испарения, теплопередачи от газа к стенкам, теплообмена при взаимодействии потока с нагретыми телами и пр.), улучшается агломерация частиц и коагуляция аэрозолей, кроме того, при вибрационном горении понижается уровень NO_x [25].

Акустические колебания при горении вызываются неустойчивостями, возникающими при распространении фронта пламени [32,39]. Эти неустойчивости проявляются в процессах горения в различных формах и могут быть классифицированы следующим образом. Термодиффузионная неустойчивость наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е. $Le \neq 1$ (Число Льюиса $Le = D/\alpha$, где D – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения, α - коэффициент температуропроводности) [29] Такая неустойчивость приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в горючих смесях, бедных водородом [28]. Гидродинамическая неустойчивость определяется разницей в плотностях сгоревшего и несгоревшего газа, связанной с тепловым расширением продуктов реакции [32] и также в определенных условиях может привести к возникновению ячеистых пламен [27]. Вызванная горением термоакустическая неустойчивость определяется резонансной связью между нестационарным режимом горения и акустическими модами реактора [25, 32,39]. Нестационарное выделение тепла приводит к генерации акустических колебаний, которые, отражаясь от стенок реактора, взаимодействуют с процессом горения. Поскольку горение чувствительно к изменению условий течения газа, то, если фаза между акустическими колебаниями и нестационарным горением удовлетворяет определенным условиям, может возникнуть обратная связь и, соответственно, нестабильность горения. Критерий возникновения этой нестабильности предложен Релеем [40] и заключается в том, что акустические колебания поддерживаются, если максимум тепла сообщается колеблющемуся газу в момент его максимального сжатия. В [41] эта гипотеза формулируется так: если фазовый сдвиг между колебаниями давления и колебаниями скорости подвода тепла по абсолютному значению меньше $\pi/2$, колебания возбуждаются; если фазовый сдвиг лежит в пределах от $\pi/2$ до π, колебания гасятся.

Колебания давления, сопровождающиеся звуком, при горении в замкнутых сосудах связывают обычно с термоакустическими неустойчивостями, возникающими при самовоспламенении, детонации и т.д. [42]. До сих пор природа этого явления до конца неясна [42]. В [43] регистрировали коле-

бания звукового диапазона в богатых смесях пентана с воздухом, однако в таких же смесях бензола с воздухом колебания не наблюдались. В [12] регистрировали звуковые колебания при горении водородо-воздушной смеси с $\varphi = 0.42$, однако при горении водородо-воздушной смеси ($\varphi = 0.60$) звуковых колебаний не было. На возможность самовоспламенения в процессе распространения пламени во взрывных бомбах указывали в [44]. Достаточно высокая скорость изменения тепловыделения при горении при таком самовоспламенении или при ускорении пламени [29] может индуцировать осцилляции давления и термоакустические осцилляции, которые могут в свою очередь привести к возрастанию скорости тепловыделения. Опыты, проведенные в [42], показали, что при воспламенении богатых смесей изооктана и бедных смесей водорода с воздухом возникают сильные колебания давления. Возникновение акустических колебаний в [42] связывали с развитием гидродинамической неустойчивости при распространении пламен. Однако при горении стехиометрической смеси водорода с воздухом осцилляции давления в [42] не наблюдали, хотя известно, что горение стехиометрической смеси водорода с воздухом в цилиндрических реакторах сопровождается характерным звуком [12].

В литературе для моделирования термоакустических явлений используют анализ неоднородного волнового уравнения для акустического давления с термоакустическим источником [24,25,36, см. также §2]:

$$\frac{1}{c_0^2}\frac{D^2P(x,y,z,t)}{Dt^2} - \nabla^2 P(x,y,z,t) = \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\gamma-1}{c_0^2}Q_t\right] \qquad (3.1)$$

где c_0 - скорость звука, P - акустическое давление, γ − отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме, Q_t - скорость тепловыделения [Вт/м^3].

Если предположить механизм обратной связи в виде, представляющем Q_t как линейную функцию от P[24], то можно показать [36], что уравнение (3.1) представляет собой акустический осциллятор, который возбуждается или затухает в зависимости от того, выполняется критерий Рэлея или нет.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по наблюдению акустических нестабильностей, возникающих при воспламенении смесей водорода с воздухом в цилиндрической бомбе постоянного объема с центральным инициированием искровым разрядом.

Экспериментальная часть

Опыты проводили со стехиометрическими смесями водорода с воздухом при общем атмосферном давлении и начальной температуре To = 298K.

Эксперименты проводили в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. Реактор был снабжен окном из оптического кварца на одном из торцов. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. С целью изменения материала и формы внутренней поверхности реактора в различных опытах в реактор вводили титановую фольгу толщиной 0.1 мм, покрывавшую всю внутреннюю бо-

ковую поверхность реактора, танталовую фольгу толщиной 0.1 мм, покрывавшую ¼ внутренней боковой поверхности реактора, платиновую фольгу 12х6 см толщиной 0.3 мм. В ряде экспериментов в реактор вводили титановую фольгу толщиной 0.1 мм, покрывавшую 1/3 внутренней боковой поверхности реактора с тремя продольными гофрами длиной 12 см, выступавшими вглубь реактора на 1 см и расположенными на расстоянии 4 см друг от друга. Укажем, что введение Ti фольги можно рассматривать как обработку внутренней поверхности реактора двуокисью титана TiO_2, поскольку металлический титан всегда покрыт тонким слоем оксида. В ряде экспериментов киносъемку проводили через фильтры НС-1 для уменьшения интенсивности засветки матрицы камеры. С этой же целью в отдельных опытах оптическое стекло покрывали тонким слоем талька. Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали на цифровой запоминающий осциллограф С9-16. Давление в реакторе при составлении газовой смеси контролировали образцовым вакуумметром.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. В реактор напускали при необходимости CCl_4, затем водород, затем добавляли воздух до атмосферного давления так что содержание H_2 в смеси составляло 30% и 15%, выдерживали 15 мин в реакторе для полноты перемешивания и затем проводили инициирование искровым разрядом. Регистрацию воспламенения и распространения ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку. Для визуализации водородного пламени в смесь добавляли 2-3% четыреххлористого углерода (CCl_4). Отметим, что добавка менее 3 % CCl_4 для данной смеси является инертной и не проявляет заметного ингибирующего действия на горение водорода с воздухом [12].

Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторе также контролировали образцовым вакуумметром. Газы H_2, четыреххлористый углерод CCl_4, использовали марки ХЧ, чистота использованных фольг составляла: Ti – 99.9%, Ta – 99.99%, Pt – 99,99%.

Результаты и обсуждение эксперимента

Проведенные эксперименты показали, что особенности свечения при догорании стехиометрической водородо-воздушной смеси в условиях центрального инициирования искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2, Ta, Pt), но зависят от ее формы. Нормальная скорость сферического пламени также не зависит от материала поверхности. Эксперименты показали, что акустические колебания при горении водородо-воздушных смесей в цилиндрическом реакторе при атмосферном давлении возбуждаются иначе, чем в сферическом реакторе.

На Рис. 3.1 приведены результаты киносъемки процесса распространения сферического фронта стехиометрического водородо-воздушного пламени с частотой кадров 600 c^{-1}.

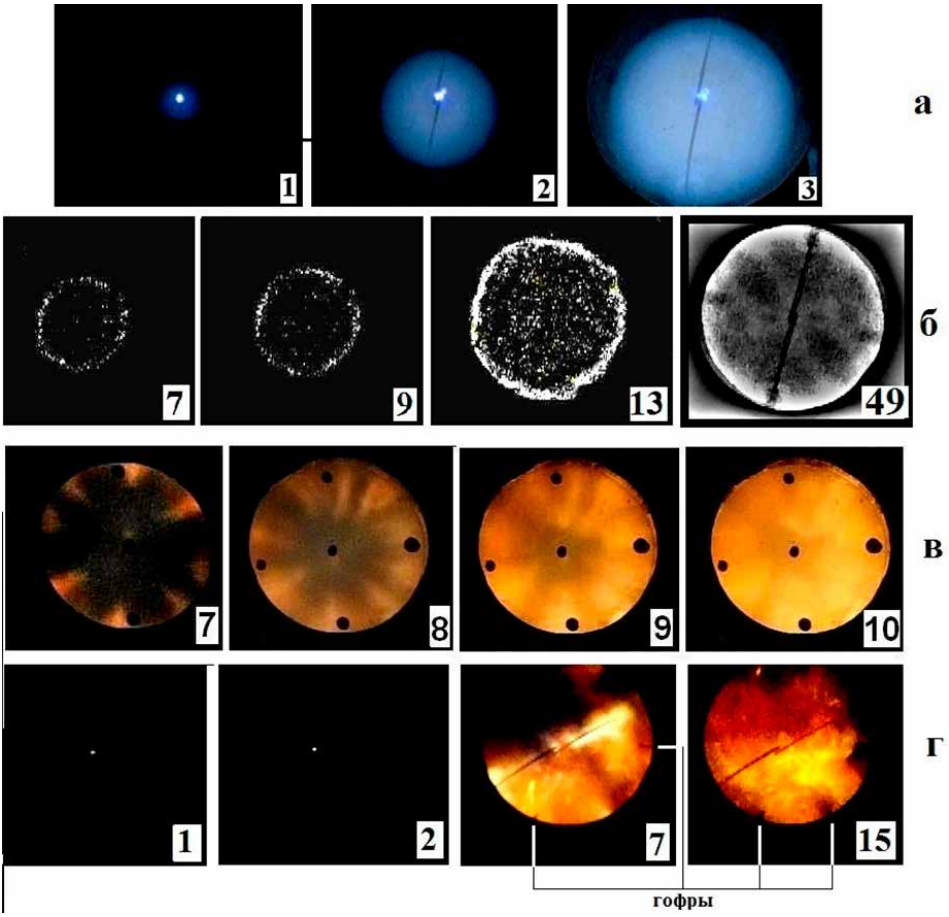


Рис.3.1. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке, T_o = 298К, E_o = 1.5 Дж.
а – $(H_2$+воздух$)_{стех}$ + 5% CCl_4, частота кадров 600 $с^{-1}$
б – 14.5% H_2 + воздух + 3% CCl_4, частота кадров 300 $с^{-1}$
в – $(H_2$+воздух$)_{стех}$, фильтр НС-1, оптическое окно обработано тальком, поверхность – нержавеющая сталь, частота кадров 600 $с^{-1}$,
г – $(H_2$+воздух$)_{стех}$, 2 фильтра НС-1, Ti фольга с гофрами (отмечены на кадрах 7 и 15) расположена в нижней части реактора, частота кадров 600 $с^{-1}$.

На Рис. 3.1а представлены кадры развития фронта пламени (ФП) в стехиометрической водородо-воздушной смеси, содержащей + 5% CCl_4. Видно, что фронт развивающегося пламени имеет сферическую форму без возмущений. На Рис. 3.1б представлены результаты киносъемки процесса распространения пламени в смеси 15% H_2+воздух + 3% CCl_4. Видно, что ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения. На Рис.3.2 приведены осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей 30%H_2+воздух и 15%H_2+воздух+ 3% CCl_4

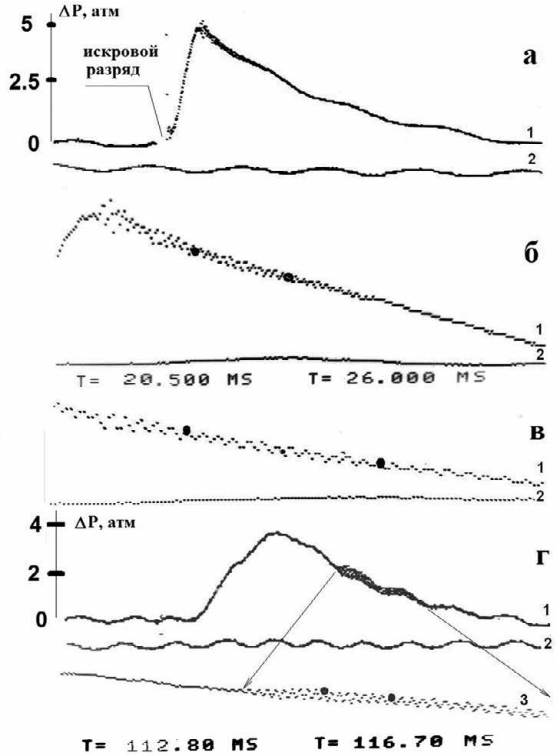


Рис.3.2. Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей,
1 – сигнал при инициированном воспламенении, 2 – сигнал сравнения, жирные точки – временной интервал:
а, б, в – $(H_2$+воздух$)_{стех}$, различные временные интервалы;
г – 15%H_2+воздух+ 3% CCl_4, 3 – растянутый временной интервал.

Из Рис.3.2 видно, что акустические колебания возбуждаются после достижения максимума давления, причем в 15% смеси эти колебания возбуждаются позже, чем в стехиометрической смеси в отличие от [42]. В работе [42] акустические колебания в сферическом реакторе наблюдались лишь в бедных водородо-воздушных смесях и до достижения максимума давления, а в смесях, близких по составу к стехиометрическим, не наблюдались вовсе (Рис.3 [42]).

Из Рис. 3.1б видно, что вызванные термодиффузионной нестабильностью [28,29] возмущения сферического ФП в бедной смеси, горящей в цилиндрическом реакторе, развиваются до касания фронтом пламени боковых стенок реактора. Однако, эти возмущения не приводят к возбуждению акустических колебаний во время распространения сферического ФП. Очевидно, возмущения не успели развиться и обеспечить возбуждение акустических колебаний в связи с меньшим диаметром реактора, использованного в данной работе (13 см) по сравнению с [42], в которой диаметр сферической бомбы составлял 38.4 см (см. Рис.3 [42], кривая $\varphi = 0.4$). В нашем реакторе акустические неустойчивости, как видно из Рис. 3.1 а,б и 3.2, возбуждаются

заметно позже момента касания фронтом пламени боковых стенок реактора. Полученные данные являются аргументом в пользу существования масштабного эффекта при возникновении данного типа неустойчивости.

Отметим, что в [27] обнаружены ячеистые пламена, возникающие в разбавленных стехиометрических смесях углеводород-воздух после касания фронтом пламени стенок цилиндрического реактора и обусловленные возникновением газодинамической неустойчивости. Это означает, что природа наблюдаемых нами колебаний давления (Рис.3.2) также может быть обусловлена газодинамической неустойчивостью, возникающей после касания пламенем боковых стенок реактора [27], поскольку обе неустойчивости – газодинамическая и акустическая - экспериментально наблюдаются в одном и том же временном интервале. Проверка этого предположения требует дальнейшего исследования.

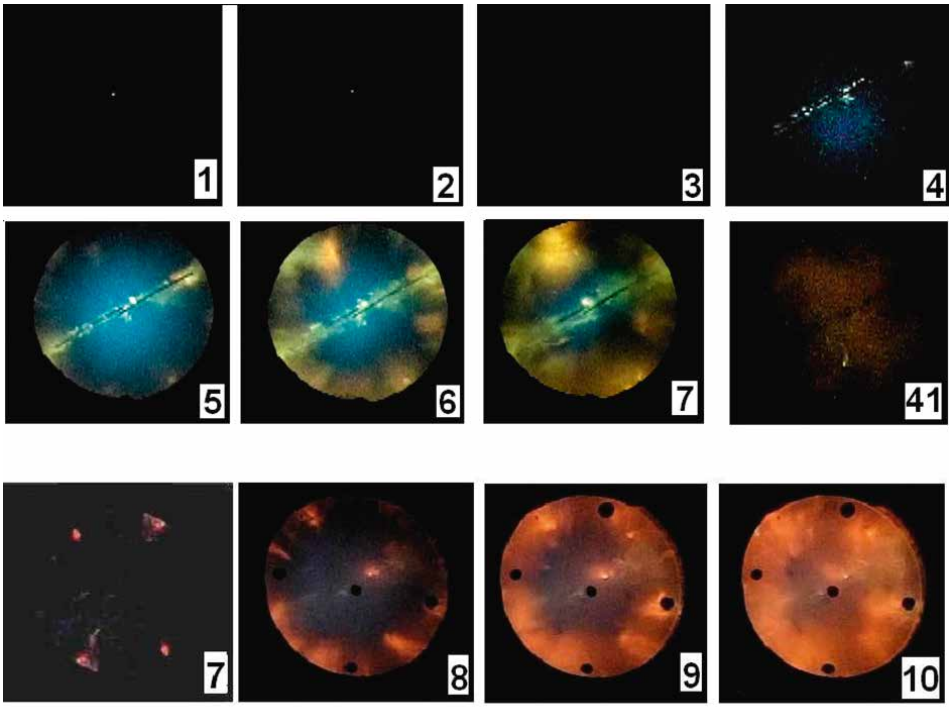


Рис.3.3. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров 600 $с^{-1}$ Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке, To = 298K, Eo = 1.5 Дж. а – $(H_2+воздух)_{стех}$, 1 фильтр НС-1, Pt фольга расположена в нижней части реактора, б – $(H_2+воздух)_{стех}$, 2 фильтра НС-1, Та фольга расположена в нижней части реактора.

На Рис. 3.1 в, г и Рис. 3.3 а, б представлены результаты видеосъемки горения стехиометрической водородо-воздушной смеси в интервале времени, соответствующем возникновению и развитию осцилляций давления для различных материалов поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2 с гофрами,Рис.3.1; Pt и Та, Рис.3.3). На рисунках видно, что после касания

пламенем боковой стенки реактора догорание горючей смеси происходит неравномерно в вертикальном сечении реактора, при этом симметричная картина догорания соответствует реализации продольных колебаний газа в реакторе. Это означает, что метод скоростной киносъемки позволяет визуализировать продольные колебания догорающего газа. Из рисунков видно, что в случае гладкой внутренней поверхности реактора наблюдаемый характер догорания горючей смеси (ср. кадр 8 Рис. 3.1в, кадр 6 Рис. 3.3а, кадр 8 Рис. 3.3б) не зависит от материала поверхности реактора.

В следующей серии экспериментов были обеспечены неоднородные течения газа путем введения в реактор титановой фольги с тремя продольными гофрами, выступавшими вглубь реактора на 1 см (см экспериментальную часть). Было установлено (Рис. 3.1г, фольга TiO_2 с гофрами), что в случае негладкой внутренней поверхности реактора наиболее интенсивное догорание горючей смеси происходит в области неоднородных течений газа, а именно в области гофров.

Представляет интерес сопоставить частоты осцилляций, наблюдаемые непосредственно на осциллограммах давления (Рис.3.2) и собственные частоты продольных колебаний наполненного газом цилиндра (Рис.3.1в, Рис.3.3), наблюдаемые визуально по различной пространственной интенсивности догорания горючей смеси.

Для определения продольных мод цилиндрического реактора, достаточно положить правую часть уравнения (3.1) равной нулю. Полагая $P(x,y,z,t)=\exp(i\ \boldsymbol{w}\ t)\ v(x,y,z)$ получим хорошо известное [15,36] уравнение на собственные значения:

$$\nabla^2 v(x,y,z) = \frac{W^2}{C_0^2} v(x,y,z)$$

где W - частота моды колебаний газа.

Решение этой задачи методом конечных элементов для собственных частот продольных колебаний заполненного инертным газом цилиндра с фиксированными стенками и высотой, равной диаметру, осуществляли с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial Differential equations, 1996-2008 PDE Solutions inc. [15]), в которой данная задача фигурирует в качестве примера.

Поскольку горение протекает в условиях, близких к адиабатическим, можно оценить температуру в реакторе в данный момент времени из соотношения $\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta T}{T}$ по осциллограмме давления. Из Рис. 3.2б для момента времени 21 мс $\Delta P = 4$, $P=1$, и, соответственно $\Delta T = 273*4 \approx 1000°C$, для этой температуры $c_0 \approx 1000$ м/с [45], а для момента времени 27 мс $\Delta P = 3.5$, $P=1$, и, соответственно $\Delta T = 273^o * 3.5 \approx 900^oC$; для этой температуры $c_0 \approx 900$ м/с [45]. На Рис. 4 представлены кадры видеосъемки 7 из Рис.3.1 и кадр 41 из Рис.3.2 и рассчитанные моды колебаний воздуха в цилиндре: 36-я мода и 4 – я мода. Видно, что рассчитанные колебательные моды хорошо коррелируют с визуально наблюдаемой картиной догорания для стехиометрической водородо-воздушной смеси.

С учетом длины цилиндра 0.15 м для 36- й моды колебаний получаем w = 1.11 КГц, при c_0 = 900 м/с (Т ≈ 900°С) получаем для 4-й моды w = 0.7 КГц. Из Рис. 3.2б в интервале времени 20.5 мс – 26 мс и Рис 3.2г в интервале времени 112.5 мс – 116.7 мс из осциллограмм давления получим частоту осцилляций ~ 1.9 КГц, которая согласуется со значением w = 1.11 КГц, рассчитанным из уравнения (3.2) по алгоритму [15]. Из Рис. 3.2 видно также, что в конце процесса догорания горючей смеси, на конечных участках осциллограмм давления, соответствующих остывающему реактору, частота осцилляций заметно уменьшается и достигает 1 КГц на осциллограмме 3 Рис. 3.2, что также согласуется с проведенным расчетом для более низкой моды продольных колебаний w = 0.7 КГц .

Проведенное выше сопоставление носит иллюстративный характер и не позволяет, например, интерпретировать более сложный модовый состав колебаний, наблюдаемый для 15% водородо-воздушной смеси (Рис. 3.1б, кадр 49).

Резюмируем коротко полученные результаты.

На примере горения водородо-воздушных смесей (30% и 15% H_2) показано, что метод скоростной киносъемки позволяет визуализировать продольные колебания догорающего газа. Установлено, что особенности распространения пламени в стехиометрической водородо-воздушной смеси при центральном инициировании искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2, Ta, Pt) но зависят от степени ее шероховатости. Обнаружено, что акустические колебания при горении водородо-воздушных смесей в цилиндрическом реакторе при атмосферном давлении возбуждаются иначе, чем в сферическом реакторе и при этом сама возможность возбуждения акустических колебаний определяется размером реактора.

§ 4. Взаимодействие сферических пламён водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом

Влияние препятствий, находящихся в разных объемах, заполненных реакционноспособной смесью, на распространение фронта пламени исследуется давно. Эти исследования проводятся с целью выяснения зависимости характера горения от вида препятствий и возможности воздействовать на интенсивность горения при варьировании геометрических размеров препятствия.

Известно, что если горючая смесь находится в достаточном отдалении от концентрационных пределов воспламенения, то скорость распространения пламени при наличии препятствий может быстро возрасти до сверхзвуковых значений [46,47], При изучении быстро ускоряющихся пламен можно наблюдать переход дефлаграционного горения в детонационно-подобное, при котором, однако, скорость сверхзвуковой волны горения в присутствии препятствий может быть существенно ниже скорости Чепмена-Жуге [48,49]. Поэтому с практической точки зрения наиболее важный аспект в изучении ускоряющихся пламен обусловлен проблемами взрывобезопасности и связан в основном с переходом быстрого горения в нестационарное (детонационно – подобное), разрушительное воздействие которого эффективнее установившейся волны Чепмена –Жуге [50]. Следует отметить, что воздействие препятствий, согласно [46], может проявляться как в поддержании волны детонации в результате отражений ударных волн, так и в гашении и рассеивании детонационной волны в результате отнятия тепла и количества движения.

Сказанное можно отнести и к начальной стадии ускорения пламени, а именно к тому моменту, когда ламинарное пламя встречается с препятствием в виде мелкоячеистой сетки, что является предметом настоящего рассмотрения в настоящем параграфе. При этом происходит развитие неустойчивости пламени, что способствует его ускорению [12]. С другой стороны, при контакте пламени с поверхностью следует ожидать возрастания вклада гетерогенных реакций, в частности, обрыва реакционных цепей [51], что должно способствовать замедлению и потуханию пламени. Такой двоякий механизм действия препятствий обуславливает то, что физические методы подавления детонации (сетки, сопла и т.д.) [52] не всегда являются эффективными.

В работе [47] изучали влияние турбулизирующих препятствий (сетки и перфорированные сферы с минимальными ячейками 2х2 мм и диаметром отверстий 4 мм соответственно), расположенных внутри горючей газовой смеси, на видимую скорость горения стехиометрических водородо-воздушных и водород-кислородных смесей. В опытах всегда наблюдали ускорение горения в 1.5-2.5 раза после препятствий, для водород-кислородных смесей наблюдали переход горения в детонацию, зависевший от энергии инициирования [47].

Однако, сведения о взаимодействии пламен бедных смесей водорода с воздухом с сеточными препятствиями в литературе практически отсут-

ствуют, хотя такие эксперименты представляют интерес для установления влияния противоположно действующих факторов: ускоряющих (развитие неустойчивости) и замедляющих пламя (обрыв активных центров на поверхности препятствия).

Целью исследования, описанного в настоящем параграфе, было исследование динамики распространения пламен бедных водородо-воздушных смесей и стехиометрической смеси природного газа с воздухом внутри сеточной сферы, прохождения через сеточную сферу и дальнейшее распространение вне сеточной сферы.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с бедными смесями водорода (7.5-15%) с воздухом и стехиометрической смесью природного газа (ПГ) с воздухом при начальных атмосферном давлении и температуре To = 298K. Эксперименты проводили в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. Реактор был снабжен окном из оптического кварца на одном из торцов (Рис.4.1). В центре реактора располагали электроды искрового зажигания 6, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. На частично изолированных электродах 6 закрепляли сферу 5, с вырезанными пазами для электродов, изготовленную из сетки, состоявшую из двух полусфер, скрепленных пружиной 7. При этом объем, заключенный в сеточной сфере, и внешний реакционный объем контактировали только через ячейки сетки. Использовали сеточные сферы диаметром d = 3 см (диаметр проволоки 0.2 мм, размер ячейки 0.04 мм^2), d = 4 см (диаметр проволоки 0.25 мм, размер ячейки 0.08 мм^2), d = 6 см (диаметр проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.1 мм^2). Материалом сетки являлась алюминиевая проволока. Как известно, поверхность алюминия всегда покрыта его оксидом. Следовательно, поверхность сетки представляла собой оксид алюминия Al_2O_3, который эффективно обрывает реакционные цепи [12].

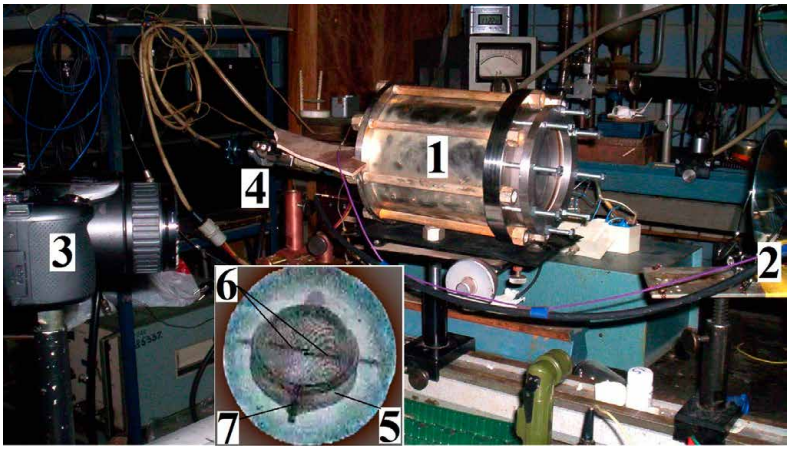


Рис.4.1. Фотография экспериментальной установки. 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – поворотное зеркало, 3 – скоростная цветная кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 4 – вакуумный кран напуска и откачки газа, 5 – сеточная сфера d = , 6 – электроды поджига, 7 – пружина. На врезке – вид внутренней части реактора с сеточной сферой.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. В реактор напускали при необходимости CCl_4, затем водород или природный газ (ПГ), затем добавляли воздух до атмосферного давления. Смесь выдерживали 15 мин для полноты перемешивания и проводили инициирование искрой (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Исследование динамики воспламенения и распространения фронта пламени (ФП) осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и проводили его покадровую обработку. Для визуализации водородного пламени в смесь добавляли 4% четыреххлористого углерода (CCl_4). Отметим, что добавка до 4 % CCl_4 для данных смесей является инертной [12].

Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали на цифровой запоминающий осциллограф С9-16. Давление в реакторе при составлении газовой смеси контролировали образцовым вакуумметром. Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Газы H_2, четыреххлористый углерод CCl_4, использовали марки ХЧ, ПГ содержал 2% пропана и бутана по данным хроматографического анализа. Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [29], как и в §1:

$$P_b/Po = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1) \qquad (4.1)$$

Величину нормальной скорости распространения пламени ***Un*** определяли из соотношения [29]:

$$Un = Vv/\varepsilon_T \qquad (4.2)$$

В выражениях (4.1), (4.2) P_b –максимальное давление, P_0 –начальное давление, γ – показатель адиабаты исходной смеси, Vv - видимая скорость пламени.

Результаты и обсуждение эксперимента

Во всех экспериментах пламя, инициированное внутри сеточной сферы, проходило через ячейки сетки (кроме смеси 4% CCl_4 +7.5%H_2 с воздухом). Это означает, что взаимодействие сравнительно медленно распространяющегося пламени (нормальная скорость пламени в смеси 15% H_2 с воздухом в ~ 6 раз меньше чем в стехиометрической смеси (≈ 50 см/с) в смеси 10% H_2 с воздухом в ~ 15 раз меньше чем в стехиометрической смеси (≈ 20 см/с) [12]) с поверхностью, обеспечивающей эффективный обрыв реакционных цепей (Al_2O_3), не приводит к потуханию пламени. Таким образом, влияние гетерогенного обрыва активных центров горения на распространение пламени в наших условиях не достаточно для срыва пламени горения водорода.

Было установлено, что смеси 4% CCl_4 +7.5%H_2 с воздухом не проходят через сетки, однако внутри сетки отдельные ячейки пламени наблюдаются. В отсутствие сетки ячеистое пламя этой смеси, так же, как и в [13], поднимается вверх до стенки реактора. Таким образом, в наших условиях существует критическая концентрация водорода, при которой пламя не проходит через сетку. Это согласуется с результатами расчетной работы [9], где показано, что влияние гетерогенного обрыва на распространение пламени долж-

но наблюдаться в непосредственной близости к нижнему концентрационному пределу распространения пламени (который для водородо-воздушной смеси составляет ~ 5% H_2 [12]).

На Рис. 4.2 представлены последовательности видеоизображений распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4, в смесях 10% H_2 и 15%H_2 с воздухом соответственно, иллюстрирующие влияние сеточной сферы на динамику распространения пламени. Видно, что после прохождения преграды фронт пламени в этих смесях заметно возмущен по сравнению с распространением пламени в отсутствие преграды. Из Рис. 4.2 IIа,б видно, что ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения.

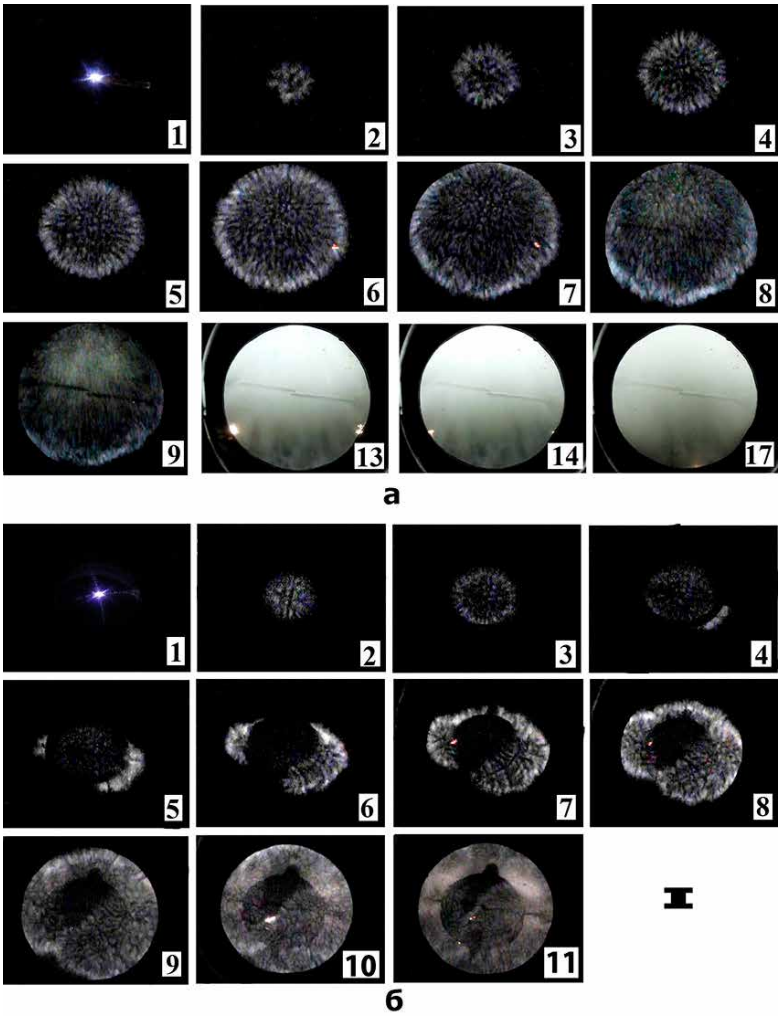
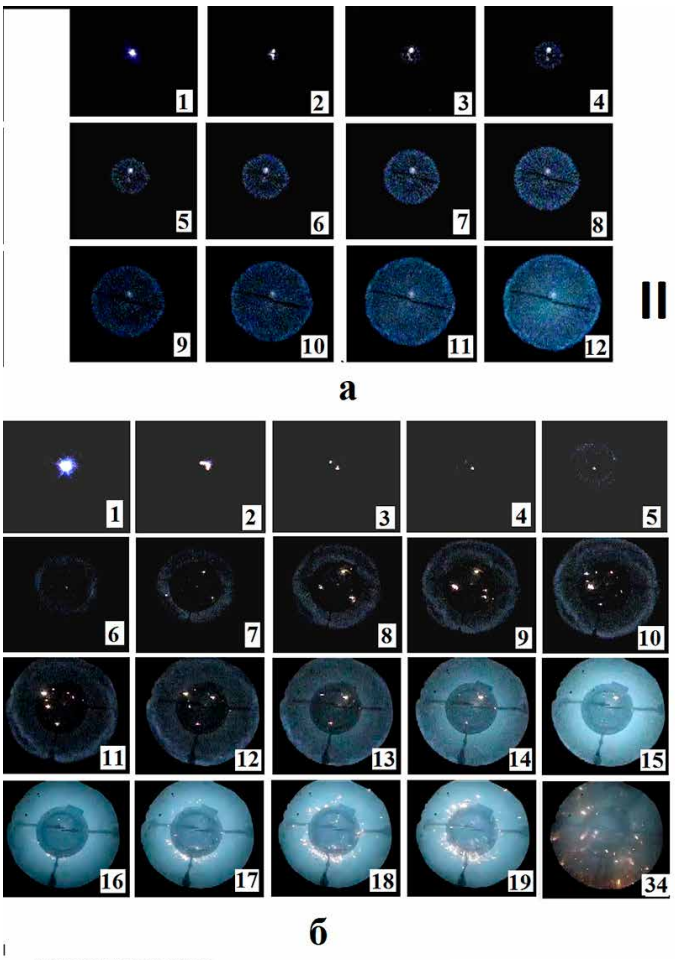


Рис.4.2.I - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4, в смеси 10%H_2 + 86% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с.
а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сеточной сферы d = 6 см.



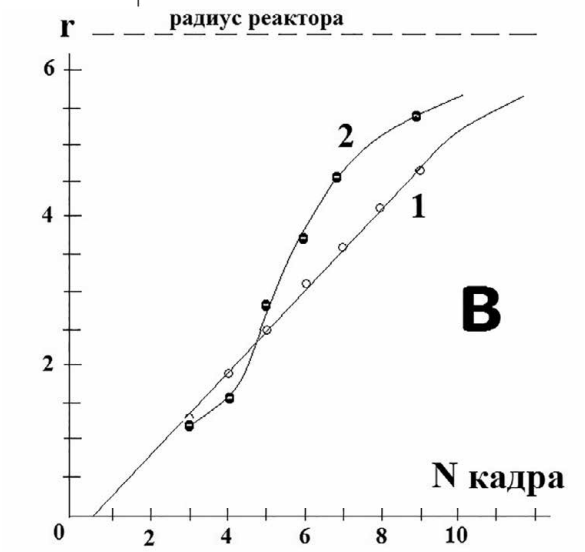


Рис.4.2 II - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4, в смеси 15%H_2 + 81% воздух при начальном атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда. Скорость киносъемки 600 кадров/с
а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сеточной сферы d = 4 см ;
в) - динамика увеличения радиуса фронта пламени в отсутствие (1) и в присутствии (2) сеточной сферы d = 4 см (15% H_2, II а,б).

На Рис.4.2в приведена динамика увеличения радиуса фронта пламени в отсутствие и в присутствии сеточной сферы. Из рисунка видно, что пламя при приближении к сетке замедляется, однако после прохождения препятствия заметно ускоряется в согласии с результатами [47]. Затем у стенки реактора опять наблюдается замедление пламени, связанное с изменением условий расширения продуктов горения [12,29]. Обращает на себя внимание появление потоков горячего светящегося газа из объема, ограниченного сеткой, которое возникает после достижения пламенем стенок реактора (кадры 17-19 Рис. 4.2.IIб). В соответствии с имеющимися представлениями о механизме горения водород - воздушных смесей вторичных экзотермических реакций в этой смеси быть не должно [12]. Наличие сетки должно к тому же приводить к более быстрому охлаждению газа внутри нее. Поэтому поток газа должен быть направлен внутрь сетки. Однако поток газа направлен вовне сеточной сферы. Выяснение причины этого явления требует более детального исследования.

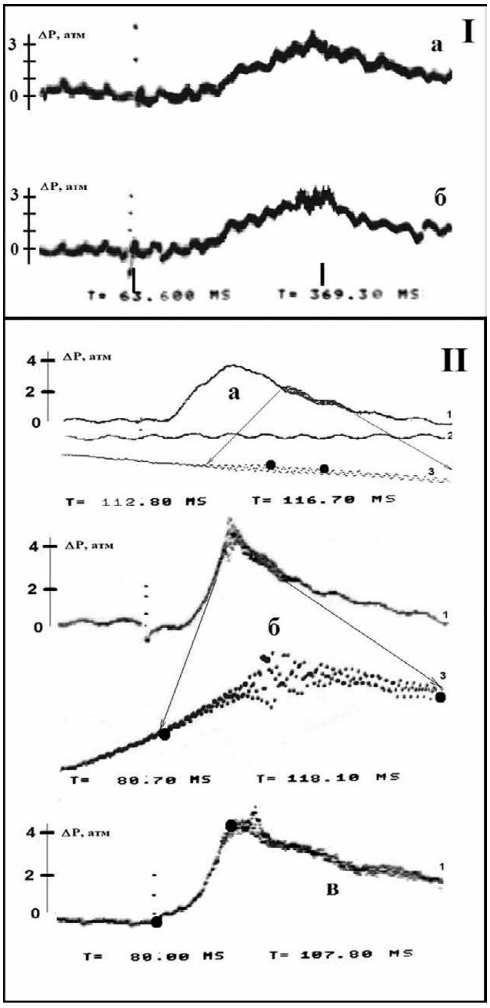


Рис.4.3. Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей. I – 4% CCl_4 +10% H_2 в воздухе; а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сетки d = 6 см.
II - 4% CCl_4 +15% H_2 в воздухе; а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сетки d = 3 см; в) – в присутствии сетки d = 4 см; 1 – сигнал при инициированном воспламенении, 2 – сигнал сравнения, жирные точки – интервал времени; 3 – растянутый временной интервал.

Было установлено, что в присутствии сеточной сферы распространение пламени как 10% H_2 так и 15% H_2 в воздухе сопровождается характерным резким звуком, т.е. акустическими колебаниями газа. Следует отметить, что распространение пламени в смеси 10% H_2 с воздухом в отсутствие препятствий внутри реактора звуковым эффектом не сопровождается. На Рис.4.3 приведены зависимости изменения общего давления от времени для указанных смесей при распространении пламени в присутствии сетки. Из Рис.4.3 Iб видно, что в присутствии сетки в 10% смеси H_2 с воздухом возбуждаются акустические колебания, и скорость подъема давления становится выше по сравнению с процессом в отсутствие сетки в согласии с [47].

Из Рис.4.3 II видно, что в 15% смеси H_2 с воздухом в отсутствие сетки акустические колебания возбуждаются после достижения максимума давления. В присутствии сетки d = 3 см акустические колебания возникают значительно раньше достижения максимума давления, т.е. наличие сетки приводит к более быстрому развитию неустойчивости и обеспечивает интенсификацию процесса горения. Отметим, что в сферической бомбе диаметром 38.4 см, т.е. большего размера, чем используемая в настоящей работе (см. Рис.3 [42], кривая φ = 0.4) акустические колебания возникают раньше достижения максимума давления. Следует обратить внимание на тот факт, что чем больше диаметр сеточной сферы, тем позже возникают акустические колебания, регистрируемые датчиком давления (ср. Рис. 3 IIб и IIв, ~ 10мс и ~ 25 мс соответственно). Это означает, что наличие сеточной преграды приводит к развитию неустойчивостей на фронте горения и возникновению акустических колебаний.

В следующей серии экспериментов было показано, что процесс химического превращения в стехиометрической смеси ПГ с воздухом для всех использованных в данной работе сеточных сфер полностью охватывает объем реактора. Однако, в отличие от горения водородо-воздушных смесей, у внутренней поверхности сетки наблюдается фактически остановка пламени с исчезновением свечения (Рис.4.4).

Это означает, что механизм проникновения этого пламени через препятствие отличается от механизма для водородо-воздушных смесей. На Рис.4.4а приведена последовательность видеоизображений при распространении пламени смеси ПГ с воздухом через сеточное препятствие, на Рис. 4.4б – динамика увеличения радиуса фронта пламени в присутствии сеточной сферы. Из рисунка видно, что при приближении фронта пламени к сеточной сфере пламя практически потухает. После возникновения горения вне сеточного препятствия фронт пламени не ускоряется, а распространяется с практически постоянной скоростью. Поэтому возбуждение акустических колебаний за счет ускорения пламени при горении данной смеси не наблюдается. Оценка нормальной скорости распространения пламени вне сеточного препятствия с использованием соотношений (4.1) и (4.2) дает ~ 27 см/с – величину, близкую к нормальной скорости сферического пламени для этого состава (35 см/с [12]).

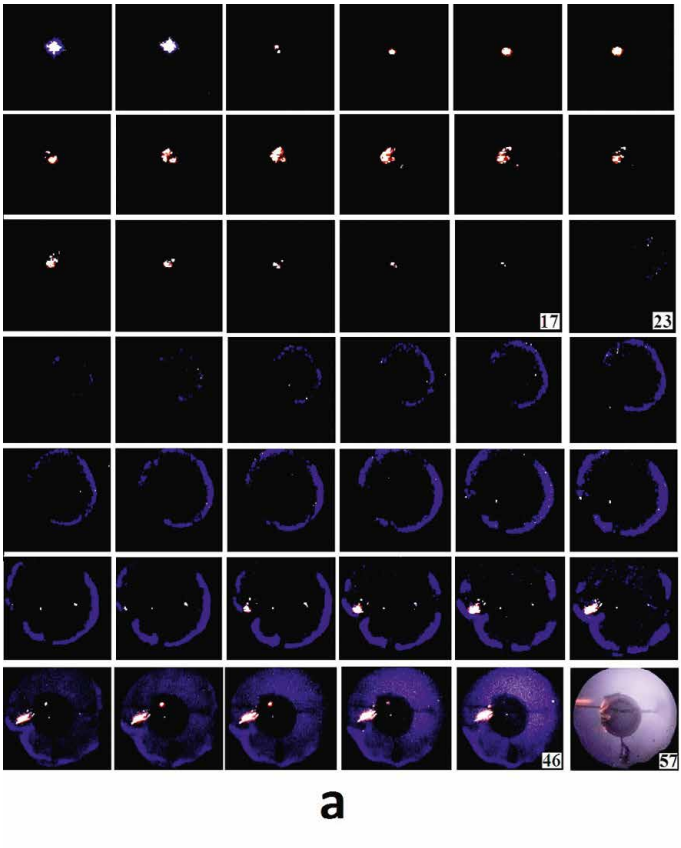


Рис.4.4 а) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, стехиометрической смеси ПГ с воздухом при атмосферном давлении в присутствии сеточной сферы d = 4 см. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 600 кадров/с.
б) – динамика увеличения радиуса фронта пламени в присутствии сеточной сферы.

Можно предположить, что затухание пламени ПГ – воздух связано с интенсивной гетерогенной гибелью активных промежуточных продуктов горения на материале сетки. Однако стабильные промежуточные продукты горения (например, гидроперекиси) диффундируют сквозь ячейки сетки и инициируют распространение пламени вне сеточной сферы. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие акустических колебаний при горении данной смеси, т.е. наличие сетчатой преграды не приводит к турбулизации фронта горения и возникновению акустических колебаний.

Укажем, что нормальные скорости пламен смесей 10% H_2 и 15% H_2 с воздухом составляют соответственно 21 и 45 см/с согласно [13], в которой приведены данные нескольких групп авторов по определению ***Un*** и кривая средних значений этой величины.

Отметим, что нормальная скорость распространения пламени в смеси ПГ-воздух составляет 35 см/с, т.е. величины ***Un*** для рассматриваемых трех смесей близки. При этом мольная теплота сгорания природного газа значительно выше чем водорода [12]. Таким образом, согласно только тепловой теории [29], остановка пламени ПГ -воздух у сеточного препятствия не имеет объяснения. Это означает, что в работе получено прямое доказательство того, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу [53,54]. Причина остановки пламени ПГ-воздух связана с тем, что атомы водорода легко проникают через сеточное препятствие, а носители цепей в процессе горения метана, наоборот, активно гибнут на Al_2O_3.

Резюмируем полученные результаты.

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода (8%-15% H_2 в воздухе) проходят через сеточные сферы с размером ячеек 0.04-0.1 мм^2, при этом пламя смеси 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15% H_2 в воздухе инициируются акустические колебания газа тем раньше, чем меньше диаметр сеточной сферы. Пламя 7.5% H_2 в воздухе не проходит сквозь сеточные сферы. Показано, что процесс химического превращения в стехиометрической смеси ПГ с воздухом для всех использованных в данной работе сетчатых сфер охватывает весь объем реактора, но не сопровождается акустическими колебаниями. Обнаружено появление потоков горячего светящегося газа из объема, ограниченного сеткой, которые возникают после достижения пламенем стенок реактора. Показано, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу.

§5. Взаимодействие ламинарных пламён метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми плоскими и сферическими препятствиями в замкнутом цилиндрическом реакторе при инициировании искровым разрядом с торцов

Как уже указывалось в предыдущем параграфе, влияние препятствий, расположенных в объемах, заполненных горючей смесью, на распространение фронта пламени (ФП), исследуется в течение долгого времени [46,47]. Известно, что если состав газовой смеси далек от пределов воспламенения, скорость ФП в присутствии препятствий может достигнуть сверхзвуковых значений [47-49]. Самым актуальным аспектом в исследовании ускоряющихся пламен является решение проблем взрывобезопасности [50]. Влияние препятствий, согласно [46], имеет противоположный характер: развитие и поддержание детонационной волны, и подавление детонационной волны в результате тепловых потерь на препятствии. Сказанное можно отнести и к начальной стадии распространения пламени [29]. Взаимодействие ФП с препятствиями вызывает развитие неустойчивости ФП и его ускорение. Однако контакт ФП с поверхностью препятствия приводит к увеличению вклада гетерогенных реакций, в особенности реакций обрыва цепей [51], что приводит к подавлению горения. Эти противоположные факторы были исследованы в §4 [55]. В §4 было показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных водородо-воздушных смесей проникают через алюминиевые сеточные сферы с размером ячеек 0.04-0.1 мм^2; пламя 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется, при этом в реакторе возбуждаются акустические колебания; чем меньше диаметр сеточной сферы, тем раньше возбуждаются акустические колебания. Однако ФП стехиометрической смеси природного газа (ПГ) с воздухом после препятствия не ускоряется, акустические колебания не возбуждаются. На основании этих данных выше был сделан вывод, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют различную химическую природу.

Таким образом, как показано в §4 [55], обрыв цепей вносит основной вклад при взаимодействии ФП с препятствиями в случае смесей ПГ - воздух. Поэтому с практической точки зрения представляет интерес изучить горение ПГ в реакторе большего размера, чем в §4, в присутствии сеточных препятствий различной формы и при различных условиях инициирования пламени с целью установить, в какой степени сеточные препятствия эффективны для подавления горения метана.

Таким образом, целью настоящего параграфа является установление закономерностей распространения пламени в разбавленных стехиометрических смесях природного газа с кислородом в замкнутом цилиндрическом реакторе через мелкоячеистые сферические и плоские препятствия при различных условиях инициирования искровым разрядом.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с разбавленными CO_2 и Kr стехиометрическими смесями ПГ с кислородом, при начальных давлениях в диапазоне 100 - 200 Торр и 298К в откачиваемом горизонтальном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 700 мм и диаметром 140 мм. Реактор был вакуумно плотно зафиксирован в двух шлюзах из нержавеющей стали (Рис. 5.1), снабженных отверстиями для откачки и напуска газов и герметичной дверцей, которая открывалась, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм.

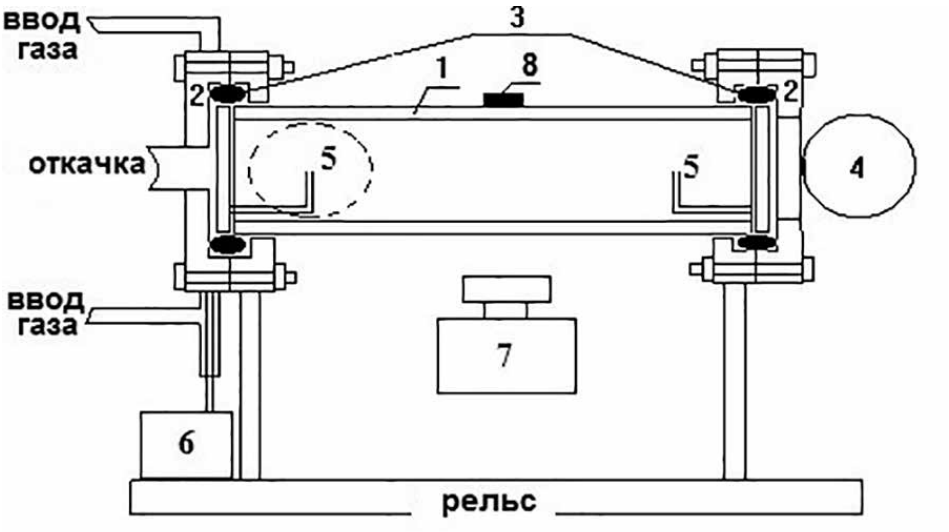


Рис. 5.1. Экспериментальная установка. 1 – цилиндрический кварцевый реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – прокладка из витона, 4 – дверца, 5 – электроды и сеточная сфера d = 13 см , 6 – источник питания разряда, 7 – скоростная камера, 8- микрофон.

Две пары электродов искрового воспламенения были расположены у противоположных торцов реактора; обе пары электродов были подключены последовательно, чтобы обеспечить два одновременных искровых разряда. Каждая пара могла быть закорочена, чтобы обеспечить один разряд. Сеточную сферу при необходимости закрепляли на левой паре электродов, как показано на Рис. 5.1. Таким образом, объем, включенный в сеточную сферу, и внешний объем реактора контактировали только через ячейки сетки. Сетки были выполнены из алюминиевой проволоки. Использовались сферы диаметром d=8 см (диаметр проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.1 мм^2), d = 10 см (диаметр проволоки 0.35 мм, размер ячейки 0.15 мм^2), d = 13 см (диаметр проволоки 0.5 мм, размер ячейки 0.25 мм^2). Как известно, поверхность алюминия всегда покрыта оксидом. Следовательно, поверхность сетки представляла собой оксид алюминия Al_2O_3, который эффективно обрывает реакционные цепи [51,55]. В другой серии экспериментов в реактор на 1/4 или 1/2 его длины помещали плоское сеточное препятствие (d = 14 см, диаметр проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.1 мм^2, диаметр проволоки 0.5 мм, размер ячейки 0.25 мм^2).

Горючие смеси (15.4%ПГ + 30.8%O_2 + 46%CO_2 + 7.8% Kr) составляли предварительно. Инертный разбавитель CO_2 добавляли для уменьшения скорости пламени [12] и соответственно улучшения качества видеосъёмки, Kr добавляли для уменьшения пороговой мощности разряда. Эксперименты проводили следующим образом. Реактор заполняли горючей смесью до нужного давления и проводили инициирование искровым разрядом (энергия разряда на каждой паре электродов составляла 1.5 Дж). Запись динамики воспламенения и распространения ФП осуществляли сбоку (Рис.5.1) цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 – 1200 c^{-1}) [56-58]. Съемку включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера.

Изменение давления в ходе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, синхронизированного с искровым разрядом. Акустические колебания регистрировали чувствительным микрофоном "Ritmix" (диапазон частот до 40 кГц). Аудиозапись включали в произвольный момент перед инициированием. В ходе опыта минимизировали уровень посторонних шумов. Аудио файл анализировали с помощью пакета программ "Spectra Plus 5.0".

ПГ по данным газовой хроматографии содержал 98% метана (2% составляли пропан и бутан), прочие газы использовали марки “осч”.

Результаты и обсуждение эксперимента

Во всех экспериментах пламя, инициированное внутри сеточных сфер, не проникало через ячейки алюминиевой сетки (Рис. 5.2а) в согласии с результатами [55]. Как показано в [55], у внутренней поверхности сеточной сферы, ФП практически останавливается при атмосферном давлении. Как видно из Рис.5.2а, при давлении ниже атмосферного горение наблюдается только внутри сферы в течение нескольких секунд за счёт диффузии исходной горючей смеси в сферу.

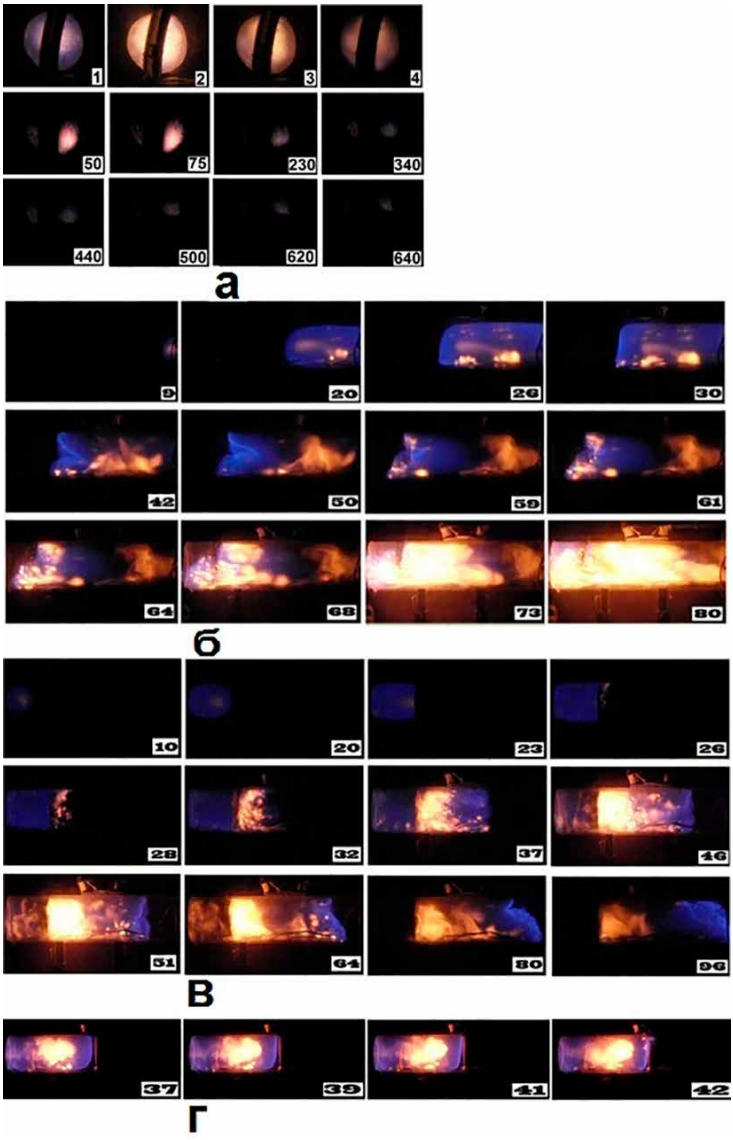


Рис.5.2. Высокоскоростная съемка распространения ФП в газовой смеси 15.4%ПГ + 30.8%O_2 + 46%CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 160 Торр. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования.
а) – в сеточной сфере d = 13 см, искровой разряд в сфере (1.5 Дж) , 60 кадров/с;
б) – в кварцевом реакторе в присутствии сеточной сферы d = 13 см, два искровых разряда у противоположных торцов реактора (1.5 Дж), как показано на Рис.5.1, 600 кадров/с;
в) – в кварцевом реакторе в присутствии плоского сеточного препятствия (диаметр проволоки 0.5 мм, размер ячейки 0.25 мм^2) расположенного на 1/4 длины реактора, один разряд у левого торца (1.5 Дж) слева, 600 кадров/с.
г) - в кварцевом реакторе в присутствии плоского сеточного препятствия (диаметр проволоки 0.5 мм, размер ячейки 0.25 мм^2) расположенного на 1/2 длины реактора, один разряд у левого торца (1.5 Дж) слева, 600 кадров/с.

Остановка пламени ПГ-воздух у внутренней поверхности сеточной сферы не находит объяснения на основе только тепловой теории [29]. Можно предположить, что это явление связано с интенсивной гетерогенной гибелью активных промежуточных продуктов горения на поверхности Al_2O_3. При этом устойчивые промежуточные продукты горения (например, гидропероксиды), проникающие через ячейки алюминиевой сетки, могут снова инициировать распространение пламени вне сферы, если горючая смесь за пределами сферы заранее подготовлена, например, нагрета.

В этом параграфе приведены результаты экспериментов по осуществлению двух одновременных разрядов (первый внутри сетчатой сферы, второй за пределами сферы (Рис. 5.2б)) Как видно из Рис. 5.2б, после инициирования внешним искровым разрядом "голубой" ФП распространяется справа налево и достигает сеточной сферы (кадры 9 – 61), затем возникает вторичный "желтый" ФП и распространяется слева направо (кадры 64-80). Укажем, что горение внутри сферы (справа, Рис.5.2а) также имеет место, однако видеокамера недостаточно чувствительна, чтобы зарегистрировать медленное горение в сфере из-за высокой скорости съемки (600 кадров/с). Это означает, что степень превращения в "голубом" ФП (кадры 9 - 61, Рис.5.2б) распространяющемся влево, неполная, и активные продукты горения ПГ в сеточной сфере могут инициировать распространение вторичного "жёлтого" ФП в противоположном направлении по не полностью прореагировавшей смеси, активированной "голубым" ФП (кадры 64-80, Рис.5.2б).

Полученные результаты коррелируют с результатами [27], где показано, что ФП в смеси углеводород-воздух в нагретом цилиндрическом реакторе всегда желтого цвета ("горячее" пламя, Рис. 5.1б [27]), хотя ФП при начальной комнатной температуре в той же самой смеси и в том же самом реакторе синего цвета ("холодное" пламя, Рис. 5.1а, б [59]). Отметим, что голубой цвет пламени обусловлен излучением радикалов CH (431 нм) и CH_2O (470 нм), желтый цвет горячего пламени вызван излучением возбуждённых атомов Na или недостатком окислителя [12]. Вопрос о природе желтого цвета пламени природного газа в наших условиях требует отдельного рассмотрения.

На Рис.5.3 представлена последовательность видеоизображений при скоростной съёмке распространения пламени горючей смеси справа налево при инициировании у правого торца реактора.

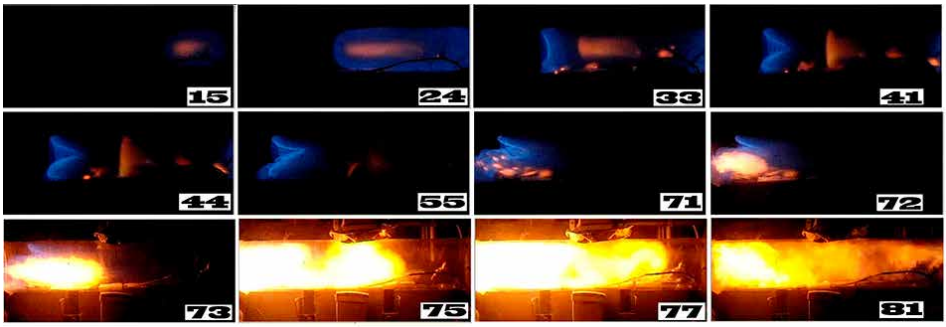


Рис.5.3. Высокоскоростная съемка распространения ФП в газовой смеси при начальном давлении 160 Торр при инициировании (1.5 Дж) у правого торца реактора. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования. 600 кадров/с.

В левом торце реактора находится заглушка с отверстием диаметром 5 мм, отсекающая реактор от паразитного объема, составляющего ~ 1/40 часть от объема реактора. Из Рис.5.3 видно, что "голубой" фронт горения проходит весь реактор, затем нагретые продукты горения "выдавливают" непрореагировавшую горючую смесь из паразитного объема в реактор. Эта смесь воспламеняется в нагретом газе и наблюдается пробег "желтого" фронта пламени в обратную сторону. Очевидно, что газа, содержащегося в паразитном объеме, не достаточно для распространения фронта горения в обратном направлении по всей длине реактора. Таким образом, и в этом случае наблюдается распространение вторичного ФП в противоположном направлении по не полностью прореагировавшей смеси, которая нагрета и активирована "голубым" ФП и инициирована воспламенением небольшого количества исходной смеси, находившейся в паразитном объеме реактора.

Сказанное выше позволяет предположить, что неполнота превращения метана во время распространения пламени от одного источника инициирования может играть определенную роль при возникновении так называемого эффекта Махе, который, как известно [12,60], снижает давление воспламенения по сравнению с таковым для однородного температурного распределения, поскольку газовые объемы сгорают при различных начальных условиях [29]; а также при переходе горения в детонацию.

Было показано, что в наших условиях ФП в разбавленной стехиометрической смеси ПГ с кислородом никогда не проникает через сеточные сферы, но всегда проникает через плоские сеточные препятствия (Рис.5.2в), хотя, как видно из Рис. 5.2в (кадры 23-28), скорость ФП около плоского препятствия значительно уменьшается. Можно предположить, что для эффективного торможения пламени ФП должен взаимодействовать со всей поверхностью препятствия одновременно, то есть кривизна ФП должна соответствовать кривизне препятствия. Однако, как видно из Рис. 5.2г, фактически плоский ФП, сформировавшийся в середине реактора, также проникает через плоское препятствие. Таким образом, наблюдаемое влияние формы препятствия, видимо, связано со структурой потоков, возникающих при распространении первоначально сферического ФП в цилиндре. Установление природы этого явления требует дальнейших исследований.

Как видно из Рис. 5.2 а, б, особенности распространения пламени при единственном инициировании и одновременном двойном инициировании у противоположных торцов реактора заметно отличаются. Это означает, что изучение распространения пламён, вызванных двумя или больше инициирующими импульсами, представляет интерес для решения проблем взрывобезопасности, например, при пожаре, когда одновременно существует несколько источников возгорания.

В связи со сказанным дальнейшая часть данного параграфа посвящена установлению особенностей распространения встречных пламен при одновременном инициировании у противоположных торцов реактора, в частности, исследованию возбуждения акустических колебаний за счет ускорения пламени во время горения. Результаты скоростной съемки распространения ФП в газовой смеси, инициированной как двумя одновременными разрядами, так и единственным разрядом при начальном давлении 160 Торр в кварцевом реакторе в присутствии плоского сеточного препятствия, помещенного на 1/4 длины реактора, представлены на Рис. 5.4а и Рис.5.2в соответственно.

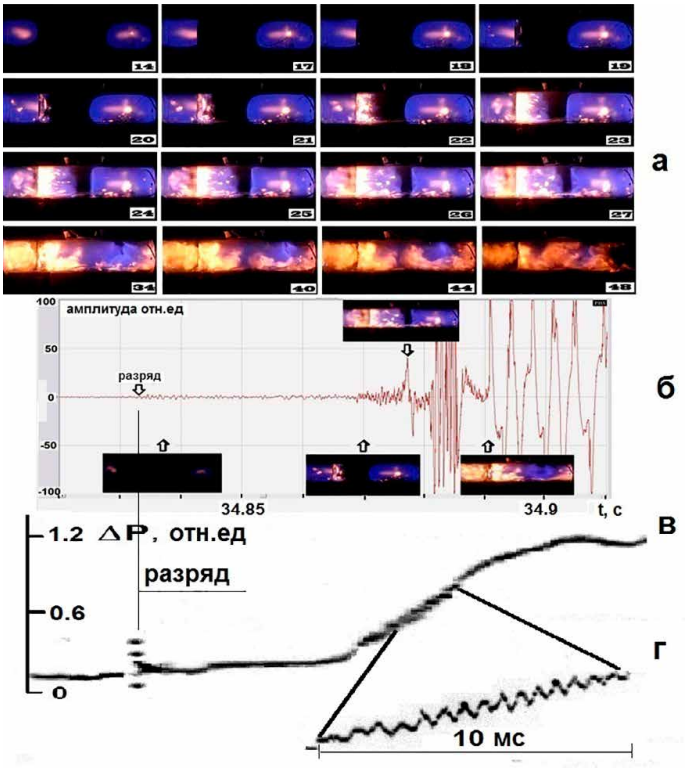


Рис.5.4. а) Высокоскоростная съемка распространения ФП в газовой смеси при начальном давлении 160 Торр в присутствии плоского сеточного препятствия, расположенного на 1/4 длины реактора, два искровых разряда у противоположных торцов реактора (1.5 Дж), 600 кадров/с. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования. б) – акустические колебания. Приведено несколько соответствующих кадров видеосъемки из Рис.5.3а., с) - осциллограмма изменения давления, г) - растянутая временная шкала.

Из рисунков видно, что ФП проникает через плоское препятствие и в присутствии встречного пламени. Зависимости изменения общего давления от времени при распространении пламени в указанных условиях приведены на Рис. 5.4в и Рис. 5.5б соответственно. Как видно из Рис. 5.4в и Рис. 5.5б, изменение общего давления (пропорциональное саморазогреву [29]) при инициировании двумя источниками почти в три раза больше, чем при инициировании одним источником. Это дополнительно указывает на неполное химическое превращение при инициировании одним источником.

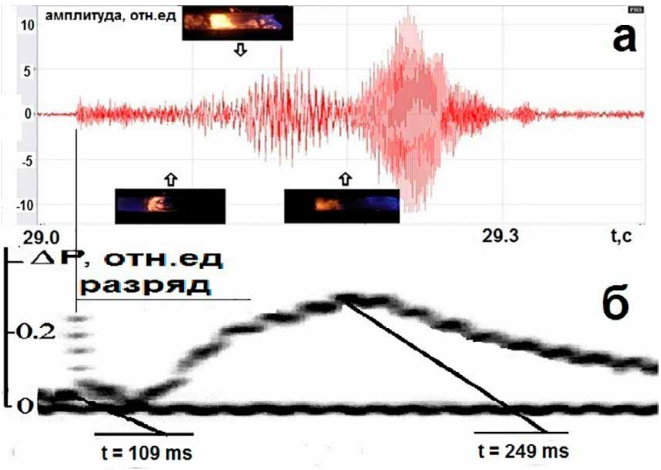


Рис. 5.5 а) - акустические колебания при распространении ФП в газовой смеси при начальном давлении 160 Торр в присутствии плоского сеточного препятствия, расположенного на 1/4 длины реактора, один искровой разряд у левого торца реактора (1.5 Дж) (см. Рис. 5.2в). Приведено несколько соответствующих кадров видеосъемки из Рис. 5.2в; б) - осциллограмма изменения давления.

Кроме того, распространение встречных пламен (Рис.5.4) сопровождается характерным резким звуком, в этом случае дверца открывается и регистрируются акустические колебания газа (Рис. 5.4б, в). Отметим, что распространение пламени при инициировании с одного торца не сопровождается сколько-нибудь заметным звуковым эффектом, дверца не открывается, наблюдаются только слабые колебания, непосредственно относящиеся к распространению пламени (Рис. 5.5б). На Рис. 5.4в и Рис. 5б представлены зависимости амплитуды акустических колебаний от времени при распространении пламени в условиях одновременного инициирования у противоположных торцов реактора и единственного инициирования соответственно. Как видно, акустические колебания (~ 1500 Гц, Рис. 5.4б, г) в 10 раз более интенсивны в случае инициирования двумя источниками, и наблюдаются раньше, чем открывается дверца (метка времени 38.9 с на Рис. 5.4б). После открытия дверцы регистрируются характеристические колебания цилиндра с одним открытым концом (141 Гц, 281 Гц; расчетные значения характеристических частот колебаний для нашего реактора, разделенного плоским препятствием на 1/4 его длины с одним открытым концом, согласно уравнениям (8)-(11) из [61], составляют 145 Гц и 285 Гц).

На рис. 5.6 и 5.7 представлены результаты скоростной киносъемки а), измерения амплитуды б) и спектра в) акустических колебаний, а также регистрации изменения общего давления г) в ходе распространения пламени мимо силиконовой спринцовки при условиях одновременного инициирования у противоположных торцов реактора и единственного инициирования соответственно.

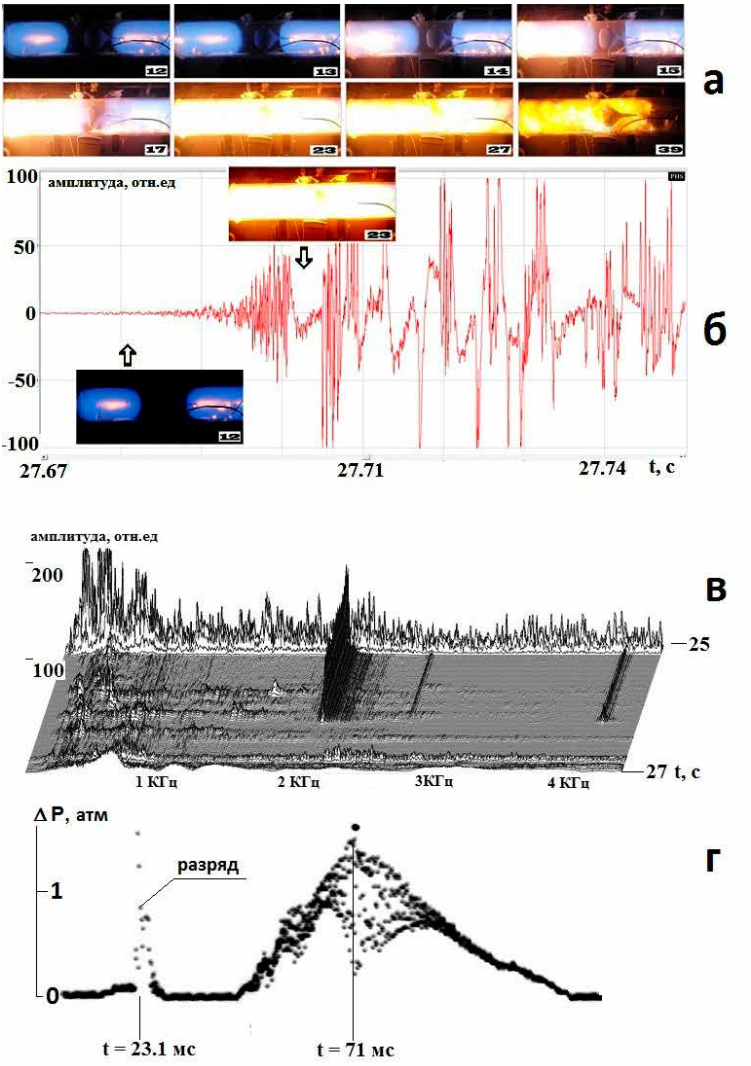


Рис. 5.6. а) Высокоскоростная съемка распространения ФП в газовой смеси при начальном давлении 160 Торр в присутствии силиконового клина, расположенного на 1/2 длины реактора, два искровых разряда у противоположных торцов реактора (1.5 Дж), 600 кадров/с. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования.
б) – акустические колебания при горении. Приведено несколько соответствующих кадров видеосъемки из Рис.5.6а., с) - акустический спектр при горении, г) - осциллограмма изменения давления при горении.

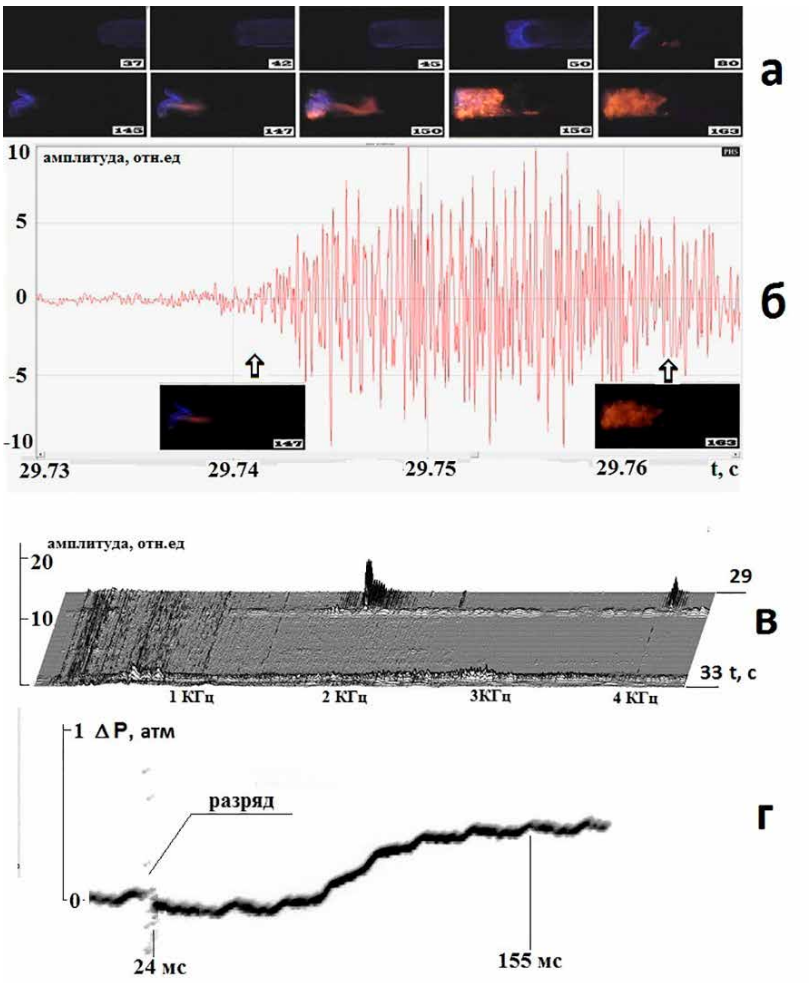


Рис.5.7. а) Высокоскоростная съемка распространения ФП в газовой смеси при начальном давлении 160 Торр в присутствии силиконового клина, расположенного на 1/2 длины реактора, один искровой разряд у правого торца реактора (1.5 Дж), 600 кадров/с. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после инициирования.

Одновременное инициирование у противоположных торцов реактора сопровождается резким громким звуком, при этом горение в реакторе протекает быстрее, чем в случаях с другими видами препятствий, описанных ранее. Как видно, акустические колебания (Рис.5.6 б) в 10 раз более интенсивны в случае инициирования двумя источниками по сравнению с инициированием одним источником (Рис. 5.7б), и наблюдаются раньше, чем открывается дверца. При проведении процесса распространения пламени при инициировании одним источником крышка реактора не открывается и это позволяет выделить характерные частоты, соответствующие распространению пламени в замкнутом реакторе, т.е. отделить характерные частоты реактора, наблюдаемые при открытой дверце. Это частоты на спектрах 5.6в)

и 5.7в), наблюдающиеся на обоих спектрах для данной геометрии реактора (поток газа из отверстия силиконовой спринцовки) составляют 2050 Гц и обертон этой частоты 4100 Гц.

Полученные результаты непосредственно означают, что распространение пламен от противоположных торцов в цилиндрическом реакторе происходит с большим саморазогревом и более интенсивными акустическими колебаниями по сравнению с распространением пламени от единственного источника инициирования.

Резюмируем коротко полученные результаты.

Показано, что инициированные искровым разрядом в мелкоячеистых алюминиевых сферических препятствиях с размером ячейки 0.1-0.2 мм^2 не проникают через сферу, но всегда проникают через плоские препятствия с тем же размером ячеек. Двойное одновременное инициирование (в сетчатой сфере и вне её) приводит к распространению вторичного фронта пламени, распространяющегося по всему реакционному объему. Это указывает на существование двух стадий кинетического механизма сгорания природного газа. Первая стадия соответствует распространению "холодного" голубого фронта неполного химического превращения; вторая стадия связана с быстрым химическим превращением продуктов неполного окисления природного газа. Установлено, что особенности распространения пламени при одновременном инициировании от обоих торцов реактора заметно отличаются от особенностей распространения пламени при инициировании одним источником. Это обусловливает важность установления закономерностей распространения фронтов пламени, инициированными двумя или более источниками зажигания, для решения проблем взрывобезопасности.

§ 6. Распространение неустойчивых пламён смесей водорода и природного газа с кислородом, инициированных искровым разрядом, в цилиндрических сосудах

Взрывы газа в трубах изучаются больше ста лет. Эти исследования касаются вопросов взрывобезопасности и необходимости описания общего механизма распространения пламени. В связи с этим обширные исследования были посвящены явлением ускорения пламен (FA, flame acceleration) и переходу от горения к детонации (DDT, deflagration to detonation transition) в трубах. Первые экспериментальные исследования распространения пламени в трубах было выполнено Малляром и Ле-Шателье [62]. В [63] наблюдали колебания пламени в смесях метан - воздух. Первые результаты киносъемки распространения пламени в трубах были представлены в [64]. Авторы [64] обратили внимание на то, что форма пламени в процессе распространения меняется от выпуклой (в сторону несгоревшей смеси) к вогнутой. В [65] это явление названо инверсией пламени. Распространение колеблющихся пламен было обнаружено в [66] на примере пропано-воздушных смесей. В [3] проведены исследования взаимодействия между ударной волной и фронтом пламени в ударной трубе. В [67] проанализированы механизмы, определяющие распространение пламени в трубе и взаимосвязь между акустическими колебаниями и фронтом пламени.

К настоящему времени разработаны численные модели распространения пламени в трубах с целью описания FA и DDT. В [68, 69], однако, отмечается, что в настоящее время нет никакого инструмента численного моделирования, который может описать весь диапазон явлений FA и DDT, поскольку эти процессы включают сложные взаимодействия сжимаемого турбулентного потока и химических реакций.

В современных промышленных установках много потенциально опасных газовых смесей транспортируется в трубопроводах. Горючие смеси могут возникнуть, если кислород попадает в трубопроводы, например, при создании смесей или при пониженном давлении в трубе. Пламя в достаточно длинном трубопроводе ускоряется (FA) и в определенных условиях распространение пламени может перейти в детонационный режим. Максимальная скорость пламени определяется его нормальной скоростью, коэффициентом расширения реагирующего газа, температурой, давлением и геометрическими свойствами трубы, такими как длина, диаметр, шероховатость стенок, наличие изгибов и преград и т.д. Фронт плоского пламени, как известно, неустойчив [19], и во время распространения механизмы неустойчивости придают пламени ячеистую или складчатую форму. Если поверхность неплоского пламени увеличивается, то пламя ускоряется, чему способствует развитие турбулентности как вблизи стенок, так и взаимодействие фронта пламени с акустическими волнами в трубе.

Отметим, что фронт пламени не характеризуется лишь одной характеристической частотой, но набором частот, что обусловливает существование областей нестабильности пламен. Важной особенностью является то, что границы области нестабильности смещаются с возрастанием акустической амплитуды [24]. Ранее взаимное влияние сферических пламён изучалось в

работе [42]. В связи с ограниченным объемом экспериментальных данных авторам не удалось установить основные закономерности взаимного влияния сферических пламен, кроме того, взаимодействие фронтов пламени при переходе от сферического пламени к режиму распространения в цилиндре осталось неизученным.

Настоящий параграф посвящен выявлению условий, приводящих к неустойчивому распространению встречных фронтов пламен (ФП) смесей водорода и природного газа с кислородом в цилиндрических реакторах при инициировании искровым разрядом.

Экспериментальная часть

Эксперименты по исследованию пламен проводились при общем давлении горючей смеси 50-300 торр в трех кварцевых цилиндрических реакторах диаметром 30 мм и длиной 1 м, диаметром 40 мм и длиной 50 см, диаметром 140 мм и длиной 700 мм при инициировании с торца реактора, а также одновременном искровом инициировании с обоих концов реактора. Реактор диаметром 140 мм и длиной 700 мм, выполненный из кварцевого стекла описан в предыдущем параграфе.

Необходимое давление реагентов устанавливали с помощью вентилей тонкой регулировки. Эксперименты проводились в следующей последовательности. Заранее приготовленную горючую смесь нужного состава напускали в реактор до необходимого давления и затем проводили инициирование искрой. Инициирование проводили как в геометрическом центре сосуда, так и у его торца с целью выяснения влияния условий инициирования на динамику развития неустойчивости. При изучении встречных пламен инициирование проводили у обоих торцов реактора, при этом искровые промежутки включали в цепь разрядника последовательно, что обеспечивало одновременное возникновение разрядов. Регистрацию воспламенения и распространения ФП осуществляли с боковой стороны реактора цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку. Между опытами реактор откачивали до давления 10^{-2} Торр с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление измеряли газоразрядным манометром ВДГ-1 и вакуумметром ВИТ-2. ПГ по данным газовой хроматографии содержал 98% метана (2% составляли пропан и бутан), газы H_2, O_2 использовали марки “хч”. CCl_4 использовали марки “осч”.

Результаты и обсуждение эксперимента

На Рис. 6.1 (а,б) приведены типичные результаты скоростной киносъемки распространения пламен в кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 30 мм длиной 1 м. Последовательность видеокадров а) соответствует смеси 50% (33% ПГ + 67%O_2)+50%CO_2, последовательность б) - смеси 50% (15%H_2 + 85%O_2)+45%CO_2 + 5%CCl_4 (P = 200 Торр, 60 кадров/с).

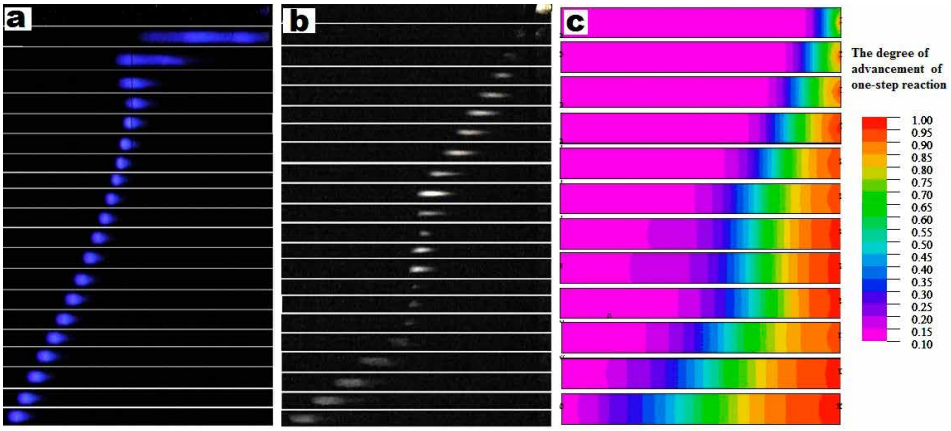


Рис.6.1. Скоростная киносъемка пламен в кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 30 мм длиной 1 м.

a - 50%(33% ПГ + 67% O_2)+50% CO_2, P = 200 Торр, 60 кадров/с;

b - 50%(15% H_2 + 85% O_2)+45% CO_2 + 5% CCl_4, P = 200 Торр, 60 кадров/с;

c - расчет (L_x = 10 L_y) с использованием системы уравнений Навье Стокса (система 2.II §2, ур-ия а)-ж)) с использованием одной активированной реакции.

Из Рис.6.1 видно, что ФП распространяется с переменной скоростью, как в случае горения водорода, так и при горении ПГ, т.е. нестационарность распространения ФП не определяется кинетическим механизмом реакции, поскольку реакции принципиально разные. Видно, что пламя может даже останавливаться посередине трубы. Возможно, это явление связано с взаимодействием пламени и первого обертона акустических колебаний (соответствующего 1/2 длины трубы), что требует специального исследования.

Распространение пламени с переменной скоростью наблюдали также в [70] при распространении ФП пропан - воздушных смесей в плексигласовой трубе диаметром 40 мм и длиной 1900 мм при атмосферном давлении и объясняли взаимодействием ФП с акустическими волнами, отраженными от торцов трубы.

Как видно из полученных результатов, скоростная киносъемка дает возможность однозначно проверить постоянство скорости распространения ФП в трубе; использование нескольких сенсоров (например, датчиков давления, ионизационных датчиков) может привести к недостоверным результатам. Отметим, что использование горелок для определения нормальных скоростей пламен лишено этого недостатка.

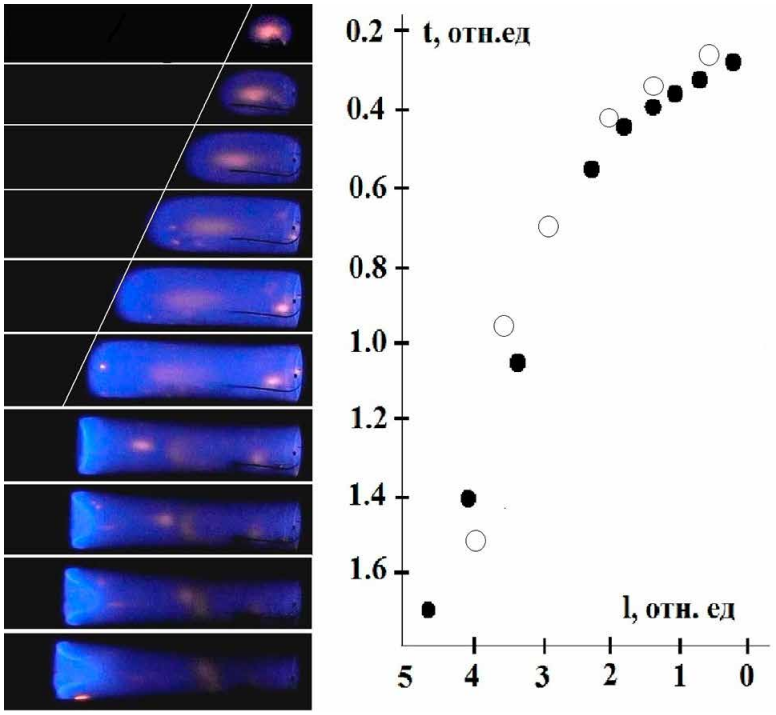


Рис.6.2. Скоростная киносъемка распространения пламени 50%(33%ПГ + 67%O_2)+50%CO_2, P = 160 Торр с правого конца реактора диаметром 140 мм и длиной 700 мм 600 кадров/с (слева). Слева - жирные точки - данные расчета зависимости расстояния фронта пламени от места инициирования от времени t с использованием системы (2.II, ур-ия а), в)-з)), пустые точки - расчет с использованием системы уравнений Навье Стокса (система 2.II , ур-ия а)-ж)) с использованием одной активированной реакции.

На Рис. 6.2 слева приведен типичный результат скоростной киносъемки распространения ФП в смеси 50% (33%ПГ + 67%O_2) + 50%CO_2, инициированном искрой с правого конца реактора диаметром 140 мм и длиной 700 мм (P = 160 Торр, 600 кадров/с). При распространении ФП в этой смеси вдали от торцов пламя распространяется с почти постоянной скоростью, затем скорость пламени уменьшается и наблюдается инверсия пламени в согласии с литературными данными [3, 70, 71]. Из полученных результатов, а также из [70] следует, что нестационарное распространение ФП характерно для узких труб; в широкой трубе диаметром 140 мм нестационарность не наблюдается, при приближении к торцу широкой трубы ФП плавно замедляется из-за поджатия газа у торцов реактора.

Нестационарный характер распространения пламени в узких трубах особенно ярко проявляется на примере встречных пламен (Рис.6.3 а,б). На этом рисунке приведены типичные результаты скоростной киносъемки распространения встречных пламен в смесях а) 50% (33%ПГ + 67%O_2)+50% Kr, P =95 Торр, 600 кадров/с при одновременном инициировании искрой с обоих концов реактора диаметром 40 мм, б) 50%(33%ПГ + 67%O_2)+50%CO_2, P = 200 Торр, 60 кадров/с при одновременном инициировании искрой с обоих

концов реактора диаметром 30 мм. Из рисунка видно, что в быстрогорящей смеси встречные ФП изменяют свою форму в процессе распространения (Рис 6.3а, кадры 2 и 3); для разбавленной смеси распространение фронтов пламени более симметрично относительно центра реактора. Для смеси, разбавленной CO_2 (Рис.6.3б), на Рис. 3в приведены зависимости расстояний, пройденных левым ФП (Рис. 6.3в, 1) и правым ФП (Рис. 6.3в, 2), а также расстояния между этими пламенами от времени (Рис. 6.3в, 3). Видно, что распространение каждого из встречных фронтов пламени имеет нестационарный характер, при этом расстояние между ФП не гладко зависит от времени, обнаруживая периодичность во времени. Следует обратить внимание также на то, что если в медленно горящей смеси (Рис.6.3б) после встречи ФП свечение в реакторе не регистрируется, то в быстро горящей смеси (Рис.6.3а) свечение в ректоре наблюдается после касания ФП (Рис.6.3а, кадры 5-9).

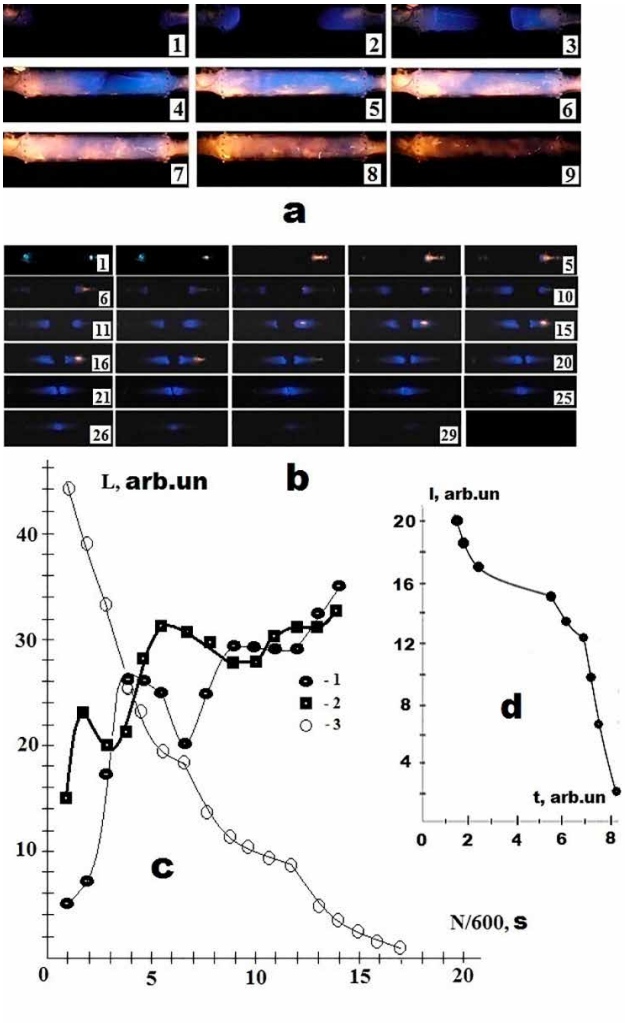


Рис.6.3. Скоростная киносъемка распространения встречных пламен в смеси
a) 50%(33%ПГ + 67%O_2)+50% Kr, P =95 Торр, 600 кадров/с при одновременном инициировании искрой с обоих концов реактора диаметром 40 мм;
b) 50%(33%ПГ + 67%O_2)+50%CO_2, P = 200 Торр, 60 кадров/с при одновременном инициировании искрой с обоих концов реактора диаметром 30 мм.
c) Зависимость от времени (данные Рис. b)
1 - расстояния левого фронта пламени от левой стенки реактора;
2 - расстояния правого фронта пламени от правой стенки реактора;
3 - расстояние между фронтами пламен
d) Рассчитанная зависимость расстояния между фронтами пламени в узком канале (L_x = 10 L_y), (система 2.II §2, ур-ия а)-ж)) с использованием одной активированной реакции.

Это означает, что горючая смесь выгорает не полностью, т.е. имеет место стадийность горения в согласии с результатами предыдущего параграфа и, например, [31]. Обращает на себя внимание также спиральный светящийся след догорающего газа (Рис.6.3а, кадр 9) при окончании процесса горения. Рассмотрение этого явления требует постановки трехмерной задачи.

В реакторе диаметром 140 мм нестационарность горения выражается только в возникновении инверсных фронтов встречных пламен (Рис. 6.4 a,b).

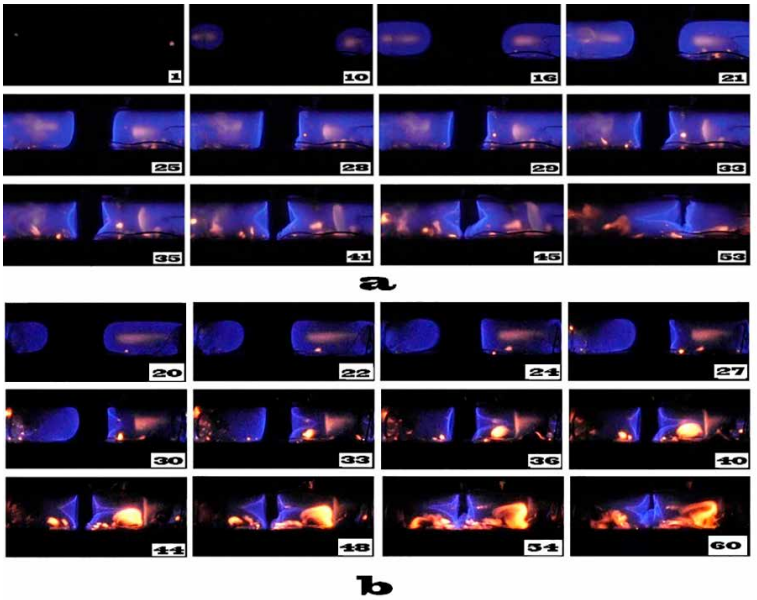


Рис.6.4. Скоростная киносъёмка распространения встречных пламён в смеси 50% (33%ПГ + 67%O_2) +50%CO_2, P = 170 Торр, 600 кадров/с, при одновременном инициировании с обоих концов реактора (a, b).

После встречи пламен свечение в реакторе не наблюдается. Отметим, что в реакторах меньшего диаметра инверсия пламени отсутствует (см. также [70]). Как видно из Рис.6.4, фронты пламени при встречном распространении демонстрируют инверсный характер поочерёдно: инверсный фронт одного из встречных пламен становится плоскими, в то время как противоположный плоский фронт пламени становится инверсным. Отметим, что оба эксперимента, представленные на Рис.6.4, были выполнены при тех же самых условиях, однако динамика развития инверсии фронтов пламени различна. Было показано, что невозможно воспроизвести динамику возникновения и эволюции инверсии встречных пламен в идентичных экспериментальных условиях, хотя время встречи пламен остается почти тем же самым. Это должно быть принято во внимание при численных расчётах распространения встречных пламён. Кроме того, в реакторе диаметром 140 мм после ФП формируется светящийся диск (особенно хорошо видимый с правой стороны кадра, Рис.6.4а, кадры 23-36), отстающий от ФП. Возможно, он связан с возникновением второго фронта "горячего" пламени в активированной "голубым" пламенем среде. Установление причин возникновения этого явления требует дальнейших исследований.

Было показано, что распространение встречного ФП, вызванного одновременным инициированием у противоположных концов цилиндрического реактора без препятствий, сопровождается тем же самым увеличением давления (саморазогревом) по сравнению с распространением ФП от единственного источника инициирования. Поэтому причина увеличения саморазогрева при инициировании у обоих концов реактора, описанная в предыдущем параграфе, заключается в том, что в присутствии сеточного препятствия, происходит быстрое сгорание продуктов неполного окисления природного газа (горячее пламя) по сравнению со сгоранием в отсутствие препятствий, где только первый комплекс реакций горения ($CH_4 \rightarrow CO$) имеет место.

Для проверки этого предположения были выполнены следующие эксперименты. Как известно, в противоположность окислению углеводородов, механизм окисления водорода содержит только один комплекс реакций. Эксперименты были выполнены в реакторе из нержавеющей стали. На Рис.6.5 представлены результаты скоростной съёмки встречных ФП a) и единственного ФП b) в смеси 4% CCl_4 + 12%H_2 + 84% воздуха при 1 атм при одновременном инициировании искрой a) и единственном инициировании b) у боковой поверхности реактора.

Соответствующие кривые изменения давления представлены справа. Как указано на Рис.6.5, величины повышения давления почти равны как для встречных пламён так и для единственного пламени.

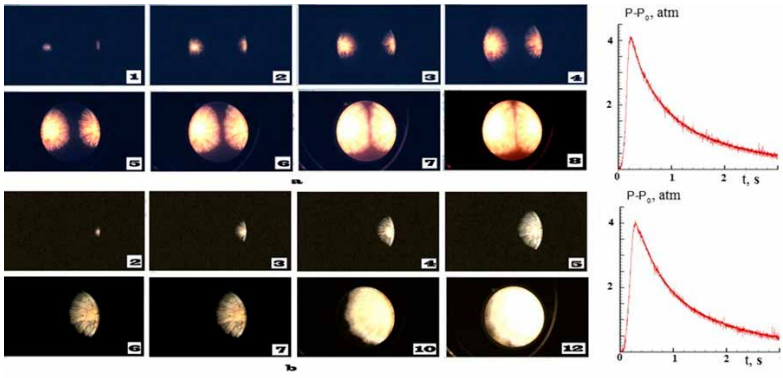


Рис.6.5. Скоростная киносъёмка встречного a) и одностороннего b) распространения пламени в смеси 4% CCl_4 +12%H_2 + 84% воздух, P = 1 атм, 600 кадров/с, при одновременном искровом инициировании с образующих реактора a) и инициировании одной искрой b) у боковой поверхности реактора. Соответствующие кривые изменения давления показаны на Рис.6.5 справа.

Поэтому увеличение саморазогрева при нагревании и одновременном инициировании с противоположных концов реактора по сравнению с единственным инициированием возможно только в двухстадийной экзотермической реакции горения в том случае, когда дополнительный источник инициирования (наряду с турбулизатором пламени) обеспечивает реализацию второго, более экзотермического комплекса реакций.

Расчет с использованием системы уравнений (2.II, см. §2) продемонстрировал качественное согласие с экспериментальными закономерностями.

Ещё раз отметим то обстоятельство, что, как указано также в §1, сравнение регистрируемой картины движения фронта свечения и результата расчета, выполненной без привлечения детального кинетического механизма в доступной на сегодня форме, возможно только качественно - по тенденции изменения скорости движения фронта, а именно границы раздела исходной - "свежей" и активно реагирующей среды, а также характера этой границы – степени её "гладкости" и возмущений её структуры. Определяющие параметры и критерии были приняты такими же, как и в §2 (стр.36-38).

Результаты численного анализа системы (2.II, уравнения а)-ж) одностадийная химическая реакция) для узкого канала (Lx = 10 Ly), Ly, Lx – ширина и длина безразмерного канала соответственно, приведены на Рис. 6.1 (с). Согласно расчёту скорость пламени не постоянна по длине канала; для данных граничных условий фронт пламени останавливается посреди канала в качественном соглашении с экспериментом (Рис. 6.1a, b).

На Рис.6.2 справа приведены результаты расчета зависимости расстояния фронта пламени от места инициирования от времени t с использованием системы (II, уравнения а)-ж) ур-ия а), в)-з)) одностадийная реакция). Из рисунка видно, что ФП плавно замедляется при приближении к торцу реактора в согласии с экспериментом. Видно также, что результаты расчетов по уравнениям а)-ж) и уравнениям а), в)-з) системы 2.II различаются несущественно.

Численный анализ показывает также, что расстояние между встречными фронтами пламени (Рис.6.3) в узком канале ($L_x = 10\ L_y$) зависит негладко от времени в качественном согласии с результатами эксперимента, представленными на Рис. 3c, кривая 3.

Очевидно, анализ трехмерной модели весьма важен для описания закономерностей распространения встречных пламен в закрытой трубе. В то же время результаты качественного двумерного моделирования, принимающего во внимание взаимосвязь гидродинамических и акустических факторы наряду с химической реакцией, и согласующиеся с результатами наших предыдущих экспериментов, позволят оптимизировать дальнейшие способы модификации численных моделей.

Резюмируем полученные результаты.

Экспериментально установлено, что фронты горения (в том числе встречные) водорода (15-30%) и метана (30%) с кислородом в присутствии добавок CO_2 при общем давлении до 300 Торр в замкнутых цилиндрических сосудах распространяются нестационарно. Показано, что увеличение саморазогрева при одновременном инициировании у противоположных концов реактора по сравнению с единственным инициированием возможно только в двустадийной экзотермической реакции горения, когда дополнительный источник инициирования (наряду с турбулизатором пламени) обеспечивает реализацию второй, более экзотермической стадии. Численное моделирование, основанное анализе уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды а приближении малого числа Маха, показало качественное согласие с экспериментальными данными как для единственной реакции Аррениуса, так и для простейшего цепного механизма.

§7. Газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкоячеистые препятствия

Распространение пламени в трубах и каналах важно для установления критериев безопасной прокачки газов по трубам, обеспечения взрывобезопасности в электроэнергетике, добывающих и нефтехимических отраслях промышленности, а также для обеспечения полноты конверсии газа в двигателях внутреннего сгорания [73]. Взаимодействие между пламенем и препятствиями, вызванное присутствием деталей оборудования в реакционных объёмах, может привести к локальному ускорению фронта пламени (ФП) [74]. Влияние препятствий на протекание взрывных процессов, форма пламени в трубах и каналах исследовались в лабораторных условиях [16,75-77]. Авторы [76,77] указали на важную роль акустических волн, генерируемых пламенем и формирующихся волн конечной амплитуды, на форму ФП.

Было установлено [77,78], что одновременное протекание интенсивного химического превращения, теплопередачи и массообмена в ходе турбулентного смешения, вызванного препятствиями, в сочетании с процессами обмена импульса, может значительно ускорить пламя, вызвать взрыв, переход к сверхзвуковому режиму горения и привести к повреждению здания или магистрали. Такое влияние препятствий на ускорение пламени исследовано, например, в [79-81].

Однако, как предположено в [80, 81], при исследовании препятствий с малыми отверстиями ускорение пламени может быть объяснено не только увеличением степени турбулизации расширяющегося при прохождении препятствия потока газа, но и накоплением свободных радикалов позади препятствия. Смешивание этих радикалов с непрореагировавшим газом может повысить воспламеняемость смеси.

В [56, 82] показано, что инициированные искрой пламёна бедных водородо - воздушных смесей при 1 атм проникают сквозь сеточные алюминиевые сферические препятствия с размером ячейки 0.04–0.1 мм^2; пламя 15% H_2 в воздухе после препятствия ускоряется; в реакторе наблюдаются акустические колебания. При этом чем меньше диаметр сеточной сферы, тем раньше возникают акустические колебания. С другой стороны, ФП стехиометрической смеси природного газа (ПГ) с воздухом не ускоряется после препятствия. Сделано заключение, что активные центры горения метана и водорода, которые определяют распространение пламени, имеют различную химическую природу, а именно вклад обрыва активных радикалов на поверхности препятствия является определяющим в случае смесей ПГ-воздух. Этот результат наряду с [80,81] указывает на важную роль активных промежуточных продуктов горения при прохождении пламени через препятствие.

В данном параграфе представлены экспериментальные результаты по распространению пламени в цилиндрическом канале с препятствиями. Цель состояла в том, чтобы выявить особенности проникновения ФП через простейшие одиночные препятствия с одним круглым отверстием и мелкоячеистые препятствия, а также оценить эффективность таких препятствий для подавления горения метана.

Особенности прохождения ФП через одиночное препятствие рассматриваются в первой части параграфа; экспериментальная оценка эффективности мелкоячеистых сетчатых препятствий для подавления горения метана описана во второй части.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными CO_2 и Kr при начальных давлениях 100-200 Торр, и 298 K в откачиваемом горизонтальном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был снабжён вакуумными вводами для напуска и откачки газа и дверцей безопасности, которая открывалась наружу, когда полное давление в реакторе превышало 1 атм, фиксировали в двух шлюзах из нержавеющей стали с торцов (Рис. 7.1).

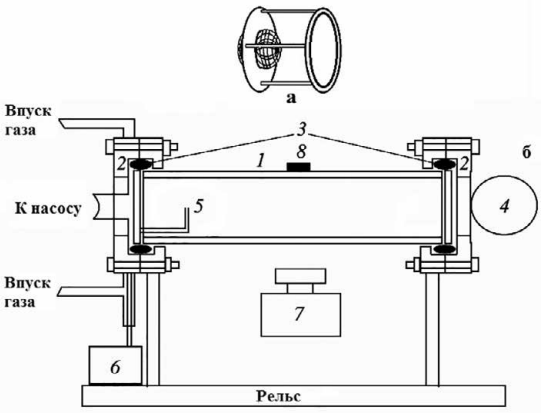


Рис. 7.1. Экспериментальная установка. а) - сеточная сфера диаметром 4 см в (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм^2), вставленный в плоское препятствие диаметром 14 см.
б - (1) кварцевый реактор, (2) шлюзы из нержавеющей стали, (3) силиконовая прокладка, (4) дверца безопасности, (5) электроды искрового зажигания, (6) блок питания, (7) скоростная кинокамера, (8) микрофон.

Два электрода искрового зажигания были расположены у одного из торцов реактора. Сферическое препятствие состояло из двух сеточных полушарий из нержавеющей стали, закрепленных на кольце. Использовались сеточные сферы диаметром d = 8 см (толщина проволоки d = 0.3 мм, размер ячейки 0.3 мм^2), d = 10 см (толщина проволоки 0.35 мм, размер ячейки 0.5 мм^2), d = 13 см (толщина проволоки 0.5 мм, размер ячейки 1 мм^2). Использовали также плоские сеточные препятствия из нержавеющей стали d = 14 см (толщина проволоки d = 0.3 мм, размер ячейки 0.5 мм^2; или d=0.5 мм и размер ячейки 0.1 мм^2). Кроме того, использовали сеточные сферы d = 4 см (толщина проволоки d=0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм^2), и d = 5 см (толщина проволоки d=0.15 мм, размер ячейки 0.15 мм^2), вставленные в плоское препятствие d=14 cm, (Рис. 7.1а). Результаты, полученные с мелкоячеистыми препятствиями, сравнивались с данными опытов прохождения пламени через плоские препятствия с одиночными центральными отверстиями диаметром 2.5 см и 4 см.

Исследуемую горючую смесь (15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr) подготавливали предварительно; CO_2 добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и повысить качество съемки; Kr добавляли, чтобы уменьшить порог ионизации газа. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществляли инициирование искрой (энергия 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения ФП проводили с боковой стороны реактора (Рис.7.1) с помощью цветной скоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 $с^{-1}$) [83]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем проводили его покадровую обработку. [84]. Изменение давления в ходе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, синхронизированного с искровым разрядом. Акустические колебания регистрировали чувствительным микрофоном "Ritmix" (диапазон частот до 40 кГц). Аудиозапись включали в произвольный момент перед инициированием. В ходе опыта минимизировали уровень посторонних шумов. Аудиофайл анализировали с помощью пакета программ "Spectra Plus 5.0". Газы использовали марки "хч".

Результаты и обсуждение

Типичная картина распространения пламени в горючей смеси через одиночное препятствие представлена на Рис. 7.2.

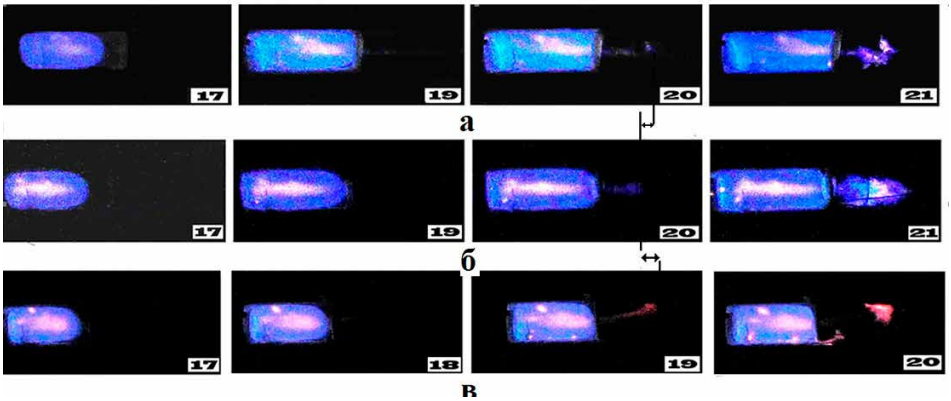


Рис. 7.2. а - скоростная съемка распространения ФП через круглое отверстие 2.5 см в диаметре в плоском препятствии 14 см в диаметре,
b - скоростная съемка распространения ФП через круглое отверстие 4 см в диаметре в плоском препятствии диаметром 14 см,
с - скоростная съемка распространения ФП через сеточную сферу диаметром 4 см (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 $мм^2$) вставленный в плоское препятствие диаметром 14 см, Рис.1а), 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр. Номер кадра отсчитывается от момента инициирования. Стрелками указаны расстояния возникновения фронта пламени после препятствия.

На Рис. 7.2 а,б,в представлены кадры распространения пламени через круглое отверстие в плоском препятствии 14 см в диаметре d = 2.5 см а), d = 4 см б) и сеточную сферу d = 4 см в), вставленную в плоское препятствие 14 см в диаметре (Рис. 7.1а), зарегистрированные скоростной видеокамерой. Обратим внимание на следующие экспериментальные особенности процесса: ФП после препятствия не возникает в непосредственной близости от

препятствия, первый очаг воспламенения может наблюдаться сравнительно далеко от поверхности препятствия. Как видно из Рис.7.2, чем меньше диаметр отверстия, тем дальше от препятствия возникает фронт пламени (указано стрелками на рисунке). Как видно из Рис. 7.2в, при использовании препятствия в виде сеточной сферы ФП возникает на наибольшем расстоянии от препятствия. Как видно из Рис. 7.2, "скачок" пламени через одиночное препятствие может наблюдаться при начальных давлениях меньше атмосферного; кроме того, пламя "проскакивает" в разбавленной смеси заметно дальше, чем в стехиометрической смеси при 1 атм [80].

Установление зависимости величины "скачка" пламени от геометрии сложного препятствия требует дополнительных исследований.

Отметим, что накопление свободных радикалов позади препятствия наблюдается экспериментально [80]. Смешивание этих радикалов с непрореагировавшей горючей смесью повышает воспламеняемость смеси. Это означает, что при анализе следует учитывать основные особенности кинетического механизма горения.

В порядке предварительного анализа было выполнено качественное двухмерное численное моделирование прохождения пламени через препятствие с использованием уравнений Навье-Стокса (см. §2) с химической реакцией в рамках акустического приближения. Рассматривали простейшее одиночное плоское препятствие с центральным отверстием. Напомним, что любое сравнение экспериментально зарегистрированного движения ФП с результатом численного моделирования может считаться достоверным только в качественном аспекте, поскольку теоремы единственности для уравнений Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей среде отсутствуют. Поэтому согласие между расчетными и экспериментальными величинами не является аргументом в пользу, например, выбранного кинетического механизма реакции, поскольку могут существовать другие наборы управляющих параметров, описывающих те же самые экспериментальные профили (коль скоро единственность решения не доказана). Можно достоверно анализировать, например, качественное изменение скорости движения границы фронта химической реакции, а также формы этой границы, степени её "гладкости" и её возмущений. При этом рассмотрение подробного кинетического механизма горения вносит дополнительную неопределенность в результаты моделирования. Подавляющее большинство кинетических параметров не известно с достаточной точностью, чтобы сделать адекватные выводы на основе численного моделирования. Кроме того, вопрос полноты кинетического механизма всегда является открытым, т.е. неизвестно, пропущена ли какая-либо важная реакция.

Таким образом, целесообразными являются оценочные качественные расчёты, позволяющие прослеживать тенденции развития процессов в условиях выполняемых экспериментов.

Система безразмерных уравнений Навье-Стокса в приближении малого числа Маха [см. §2, 83, 31,33-36, 85], описывающая распространение пламени в двухмерном канале, показала качественное согласие с экспериментами [83]. Начальные значения и безразмерные параметры были выбраны те же, как и в [83].

Решение системы (см. §2, система 2,II) осуществляли методом конечных элементов с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial Differential equations, 1996-2008 PDE Solutions inc. [15]). Условие инициирования T = 10 на правой границе канала; в канале находится одиночная вертикальная преграда с центрально расположенным отверстием или сферическая сетчатая преграда. Граничные условия (включая препятствие) $C_x = 0$, $C_y = 0$, $n = 0$, $u = 0$, $v = 0$, $\rho_x = 0$, $\rho_y = 0$, а также конвективный теплообмен $T_t = T - T_0$.

Результаты вычислений приведены на Рис.7.3.

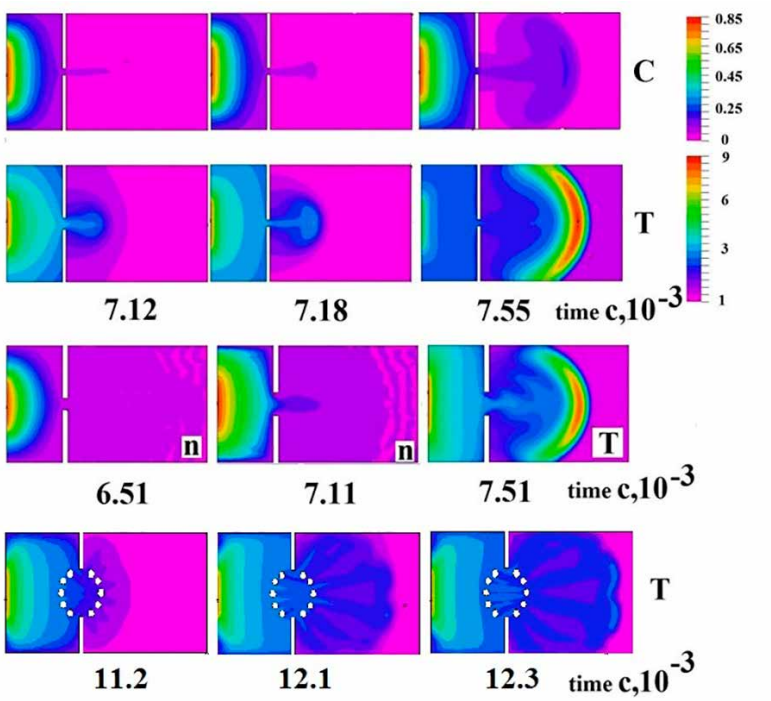


Рис. 7.3. Результаты моделирования распространения пламени через отверстие (a-c) и сферическое сеточное препятствие d. a - изменение степени превращения реакции; b- соответствующее изменение безразмерной температуры при представлении химической реакции законом Аррениуса; c - изменение безразмерной концентрации активного промежуточного продукта (n) и температуры (T) для простейшего цепного механизма; d - изменение безразмерной температуры при представлении химической реакции законом Аррениуса.

Как видно из Рис.7.3, анализ уравнений Навье-Стокса в приближении малого числа Маха позволяет качественно описать экспериментальные особенности проникновения ФП через одиночное препятствие, (см. Рис.7.2), а именно, возникновение фронта пламени не в непосредственной близости от препятствия, а в некотором расстоянии позади него. Таким образом, достаточно анализа простейшей модели одиночного плоского препятствия с отверстием для описания этой важной экспериментальной закономерности. Как также следует из Рис.7.3, учёт цепного механизма превращения позво-

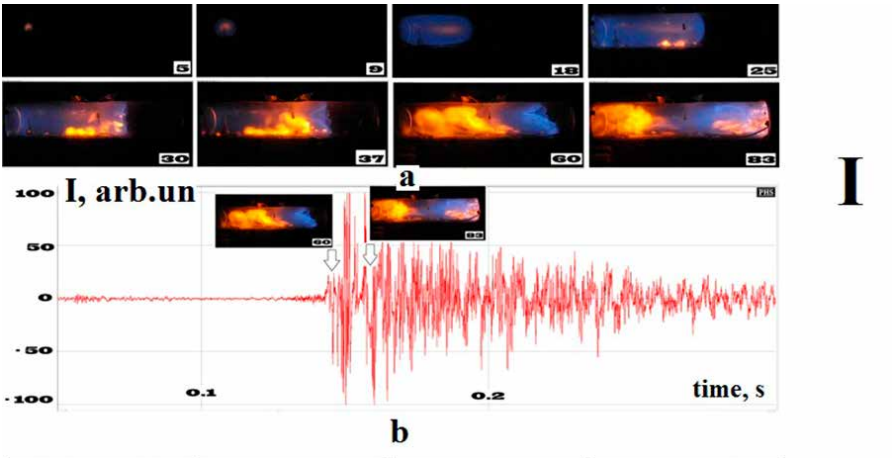
ляет описать движение зоны реакции назад к препятствию после проскока пламени (Рис.7.3с, кадр “Т”) по сравнению с представлением реакции простой Аррениусовской зависимостью.

Таким образом, имеет место качественное различие в результатах вычислений с использованием простейшего цепного механизма по сравнению с моделированием с учётом только одной реакции, подчиняющейся закону Аррениуса (Рис.7.3 а, б). Следовательно, хотя возникновение "скачка" пламени определяется в основном газодинамическими особенностями проникновения горючего газа через препятствие, кинетический механизм горения также заметно влияет на процесс.

Закономерности прохождения фронта пламени через сферическую сетку также качественно (отметим, что сетка смоделирована весьма иллюстративно, так же, как и механизм реакции) совпадают с экспериментом. В качественном согласии с Рис. 7.2с, при использовании препятствия в виде сеточной сферы ФП возникает на наибольшем расстоянии от препятствия. Это означает, что основные особенности прохождения пламени через препятствие нам удалось учесть.

Следующая часть параграфа посвящена оценке эффективности препятствий при подавления распространения пламени при горении метана. На Рис. 7.4(I) представлены видеокадры киносъемки распространения ФП в газовой смеси в отсутствие препятствий, а), а также зависимость амплитуды акустических колебаний от времени б). На Рис. 7.4 (II) представлены видеокадры киносъемки распространения ФП в газовой смеси в присутствии трех сеточных препятствий (d = 8, 10, 13 см), вложенных друг в друга, а), а также зависимость амплитуды акустических колебаний от времени б).

Как видно из приведённых рисунков, введение препятствий в виде вложенных сетчатых сфер приводит к заметному подавлению пламени после препятствия, на что указывает изменение максимального уровня акустического сигнала, который в присутствии препятствий в ~ 20 раз меньше, чем в пустом реакторе. Представляло интерес определить зависимость максимальной интенсивности акустического сигнала при распространении волны горения от числа препятствий.



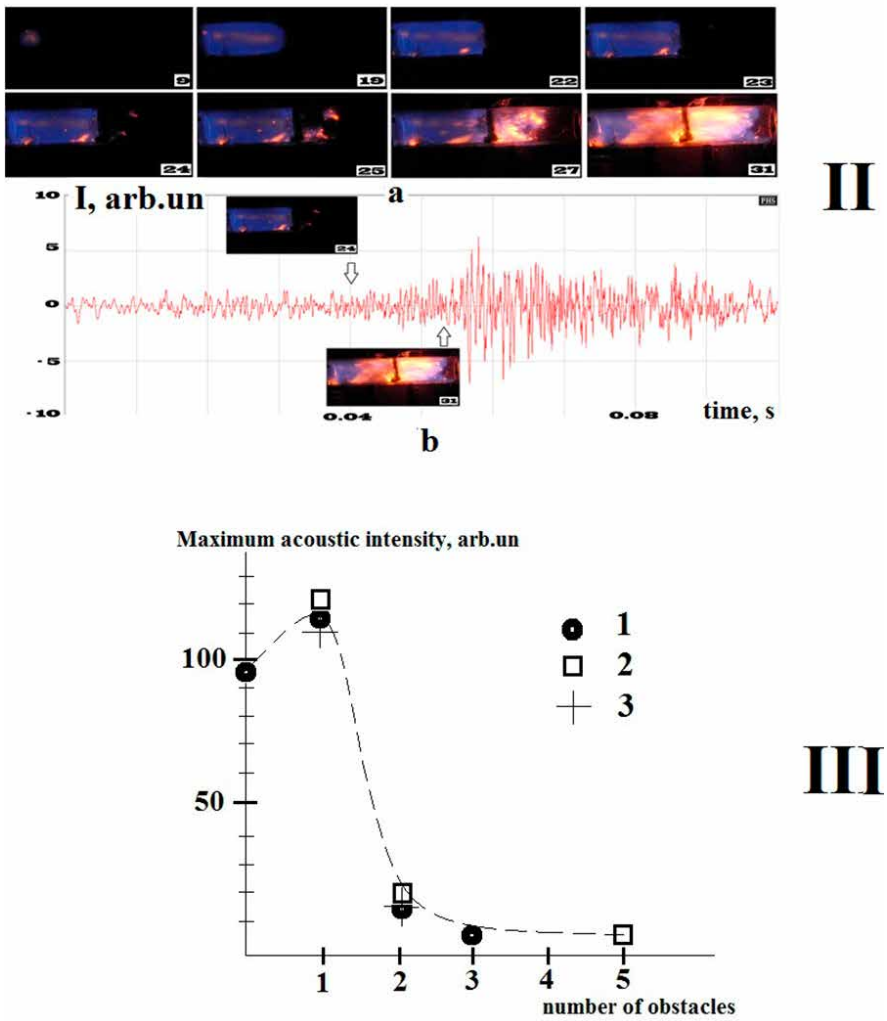


Рис. 7.4. Зависимость эффективности подавления пламени от числа препятствий. 15.4% ПГ + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр. Номер кадра отсчитывается от момента инициирования;
I - (a) скоростная съемка распространения ФП в газовой смеси в кварцевом реакторе без препятствий, искровой разряд (1.5 Дж), скорость съемки 600 кадров/с;
(b) зависимость амплитуды акустических колебаний от времени. Приведено несколько кадров из (a).
II - (a) скоростная съемка распространения ФП в газовой смеси в кварцевом реакторе в присутствии трех вложенных сеточных препятствий (d = 8, 10, 13 см), искровой разряд (1.5 Дж), скорость съемки 600 кадров/с;
(b) временная зависимость акустической амплитуды колебаний. Приведено несколько кадров из (a).
III - зависимость максимальной интенсивности акустических от числа препятствий. 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр:
1 - сферические вложенные препятствия, 2 - плоские препятствия d = 14 см (диаметр проволоки d=0.5 мм и размер ячейки 0.1 мм^2); 3 - плоские препятствия d = 14 см (диаметр проволоки d = 0.3 мм, размер ячейки 0.5 мм^2).

Укажем, что влияние препятствий выражается двойственным способом. С одной стороны, взаимодействие ФП с препятствием может вызвать развитие неустойчивости пламени, способствуя ускорению ФП. С другой стороны, контакт ФП с поверхностью препятствия может привести к увеличению вклада гетерогенных реакций, в особенности обрыва реакционных цепей [82], а также к увеличению тепловых потерь. На Рис. 7.4 (III) приведена зависимость максимальной интенсивности акустического сигнала от числа препятствий.

Обратим внимание на следующие экспериментальные особенности. На опыте наблюдается ускорение пламени в присутствии одиночного препятствия по сравнению с горением без препятствия. В этих случаях дверца безопасности реактора открывалась наружу, т.е. давление в реакторе превышало 1 атм (1.5 атм по показаниям датчика давления), при этом не имело значения, плоское это препятствие или сферическое.

Следует отметить, однако, что сферическое препятствие состоит из двух полушарий, а именно, двух одиночных полусферических препятствий. Это указывает на важную роль формы препятствия в процессе проникновения пламени через препятствие, т.е. два полусферических мелкоячеистых препятствия действуют как одно плоское.

Как видно из Рис. 7.4, два или более препятствий (как вложенные сферические, так и плоские) значительно подавляют распространение пламени. Укажем, что в этих случаях дверца безопасности реактора не открывалась, т.е. давление в реакторе не превышало 1 атм (< 500 Торр согласно показаниям датчика давления). Таким образом, Рис.7.4 иллюстрирует наличие границы (одно препятствие в условиях нашего эксперимента) между режимами ускорения пламени и его подавления, обусловленного как обрывом цепей, так и тепловыми потерями на поверхности препятствия.

Обобщим полученные результаты.

Показано, что особенности проникновения пламени разбавленной инертным газом метано-кислородной смеси через одиночные отверстия и сферические препятствия определяются в основном газодинамическими факторами, при этом кинетический механизм горения также заметно влияет на процесс проникновения пламени через препятствие. Установлено, что фронт пламени после одиночного препятствия не возникает в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения может наблюдаться сравнительно далеко от поверхности препятствия. Показано, что использование сеточной сферы как препятствия приводит к увеличению длины "скачка" пламени за препятствием по сравнению с круглым отверстием. Показано, что два или больше препятствий как сферической, так и плоской формы в условиях работы заметно подавляют распространение пламени. Таким образом, роль формы препятствия при проникновении пламени через препятствие имеет большое значение.

Результаты, полученные при визуализации развития нестабильности фронта пламени, важны для решения проблем безопасности взрыва для объемов со сложной геометрией.

§ 8. Особенности проникновения пламён разбавленных смесей метана с кислородом через одиночное отверстие в плоском препятствии, конфузоре и диффузоре

В случае гипотетической техногенной аварии может быть выброшено существенное количество легковоспламеняющегося газа. После смешения с атмосферным воздухом, получившаяся взрывчатая смесь при воспламенении может подвергнуть опасности целостность помещения, в котором произошла авария. В связи со сложностью как физико-химических процессов горения, так и геометрии реактора, особенности распространения пламени и нагрузки на отдельные фрагменты реактора сложной геометрии не могут быть к настоящему времени рассчитаны с достаточной точностью. Следует отметить, что полная система уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды может быть упрощена и решена для неизотермических потоков, только если использовать приближение малого числа Маха (акустическое приближение). С целью описания дозвуковых процессов турбулентного горения уравнения Навье-Стокса в сжимаемой реагирующей среде в приближении малого числа Маха представляют собой хорошую основу для моделирования [84, 86, 87]. Как мы уже не раз упоминали, любое сравнение экспериментально зарегистрированного движения фронта пламени с результатом численного моделирования может быть приемлемым только в качественном аспекте. При этом рассмотрение подробного кинетического механизма горения вводит дополнительную погрешность в результаты моделирования. Вопрос полноты кинетического механизма всегда является открытым. Кроме того, поскольку теоремы единственности решений уравнений Навье-Стокса в реагирующей среде в приближении малого числа Маха отсутствуют, то согласие между расчетными и экспериментальными величинами не является аргументом в пользу соответствия расчета эксперименту [84, 87].

Когда ламинарное пламя перемещается в область несгоревших заранее перемешанных горючих газов, волна горения распространяется за счёт возникновения зоны прогрева (теплопроводности) и диффузии активных центров горения в непрореагировавшую смесь. Структура пламени определяет, сколько энергии передается в непрореагировавший газ. В соответствии с тем как изменяются градиенты температуры и концентраций активных центров, пламя может либо ускориться, либо погаснуть. Газодинамические особенности потока также влияют на структуру пламени.

В данном параграфе описаны особенности распространения пламени через плоское препятствие и коническую воронку с круглым отверстием. Представляет практический интерес знать диаметр отверстия, через которое в данных условиях фронт пламени не проникает, для решения проблем взрывобезопасности [80].

В литературе проникновение пламени через препятствие с единственным круглым отверстием (которое характеризуется отношением блокирования (blocking ratio) $BR = 1 – (d/D)^2$, где d и D обозначают диаметр отверстия и внутренний диаметр реактора соответственно) обсуждается, например, в [88-91]. В [91] было предложено использовать число Карловитца *K* для

оценки вероятности проникновения изотропного турбулентного пламени через единственное отверстие: $K \approx (\nu\, u_{jet}^{3} / d_{jet})^{1/2}\, u_l^{-2}$, где ν - кинематическая вязкость газовой смеси, u_l – скорость ламинарного пламени, u_{jet} - местная скорость потока непосредственно за препятствием, d_{jet} - диаметр отверстия. Постулировалось, что тушение пламени происходит при критическом значении K. Согласно [90] тушение пламени имеет место, когда произведение $K*Le > 1.5$, где Le - число Льюиса. Однако, определение величины K связано со значительными трудностями, которые наряду с попытками определения K описаны в [78]. Этот полуэмпирический подход учитывает роль кинетического механизма горения при проникновении пламени через отверстие только в величине скорости ламинарного пламени u_l.

В данном параграфе обсуждаются способы развития численных моделей горения, которые могут использоваться для расчёта процесса распространения пламени через препятствия различной геометрии. Также описано экспериментальное исследование проникновения пламени через единственное отверстие в плоском препятствии и конической воронке для разбавленных инертными добавками метано - кислородных смесей. Результаты экспериментов могут быть использованы для совершенствования численных моделей распространения пламени.

Опыты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными CO_2 и Kr при начальных давлениях 100-200 Торр и начальной температуре 298 K. Использовали горизонтально расположенный цилиндрический кварцевый реактор длиной 70 см и диаметром 14 см (реактор 1) [83] и вакуумируемый стальной цилиндрический реактор (реактор 2), диаметром 12 см и длиной 25 см с оптическим кварцевым окном на торце [27,59]. Два электрода для инициирования пламени искровым разрядом были расположены у торца реактора 1 и в центре реактора 2. Реактор 1 был вакуумно уплотнён в двух шлюзах из нержавеющей стали, снабженных вводами для напуска и откачки газов. Один из шлюзов был снабжен дверцей безопасности, которая открывалась наружу, когда полное давление в реакторе превышало 1 атм. В реактор помещали плоские пластмассовые препятствия d = 14 см с круглыми отверстиями BR = 0.993, BR = 0.968 и BR = 0.918. В качестве преграды использовалась также пластмассовая коническая воронка d = 14 см (угол раскрытия воронки 90^0, носик воронки составлял 1 см длиной и 1 см в диаметре (BR = 0.995)). Препятствия были расположены таким способом, что волна сгорания могла сдвинуть их, но проникнуть через препятствие могла только через центральное отверстие. Горючая смесь (15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr) была подготовлена предварительно; CO_2 добавляли, чтобы уменьшить скорость фронта пламени и соответственно повысить качество съемки; Kr добавляли, чтобы уменьшить энергию пробоя разрядом газовой смеси. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществляли искровой разряд (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Киносъемку динамики воспламенения и распространения фонта горения осуществляли с боковой стороны реактора 1 и с торца реактора 2 через оптическое окно с использованием цветной скоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 $с^{-1}$) [27]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и затем осущест-

вляли его покадровую обработку [59]. Изменение давления в ходе горения регистрировали пьезоэлектрическим датчиком, синхронизированным с искровым разрядом. Использовали газы марки “хч”.

На Рис. 8.1 представлен типичный эксперимент по осуществлению быстродействующей съемки распространения фронта пламени в смеси 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр через круглые отверстия с a) BR = 0.993, b) BR = 0.968 и c) BR = 0.918 в плоском препятствии диаметром 14 см.

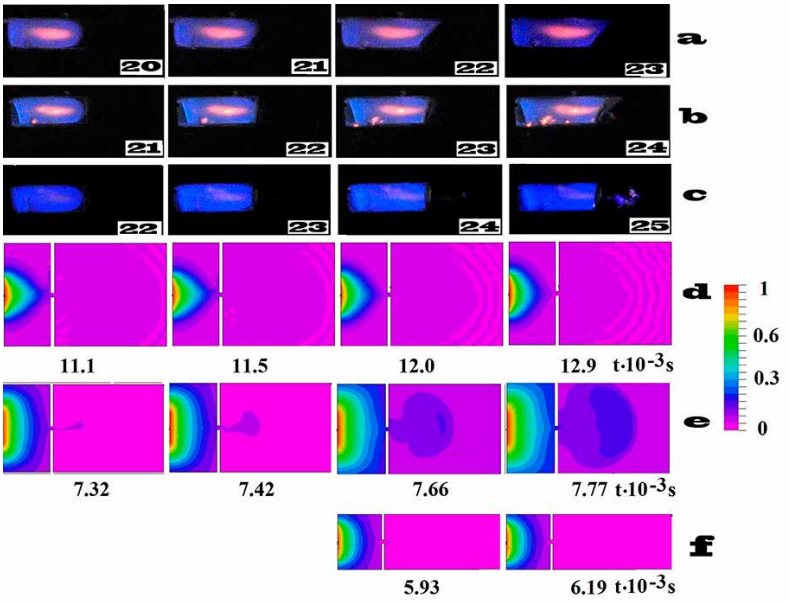


Рис.8.1. Результаты скоростной съёмки распространения пламени через круглое отверстие a) BR = 0.993, b) BR = 0.968 и c) BR = 0.918. 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр. 600 кадров/с. Число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования.

Результаты численного расчёта процесса распространения пламени через отверстие.
d) - изменение степени превращения для простого цепного механизма;
e) - изменение степени превращения реакции для реакции первого порядка;
f) - изменение степени превращения реакции для реакции первого порядка для более узкого канала.
Масштаб степени превращения реакции представлен справа.

После воспламенения распространяется ламинарное пламя. Когда пламя достигает отверстия, можно наблюдать тушение пламени при BR = 0.993, т.е. исчезновение пламени позади отверстия, а также проникновение фронта пламени через отверстие при меньших значениях BR = 0.968 и BR = 0.918. Это указывает, в соответствии с [78], на существование критического диаметра отверстия для проникновения пламени. Поскольку осуществить проверку критерия K^*Le = 1.5 (см. выше) в наших условиях не представлялось возможным вследствие трудности экспериментального определения K [78], мы далее сделали попытку выявить управляющие параметры, которые определяют критическое условие потухания пламени при прохождении через отверстие.

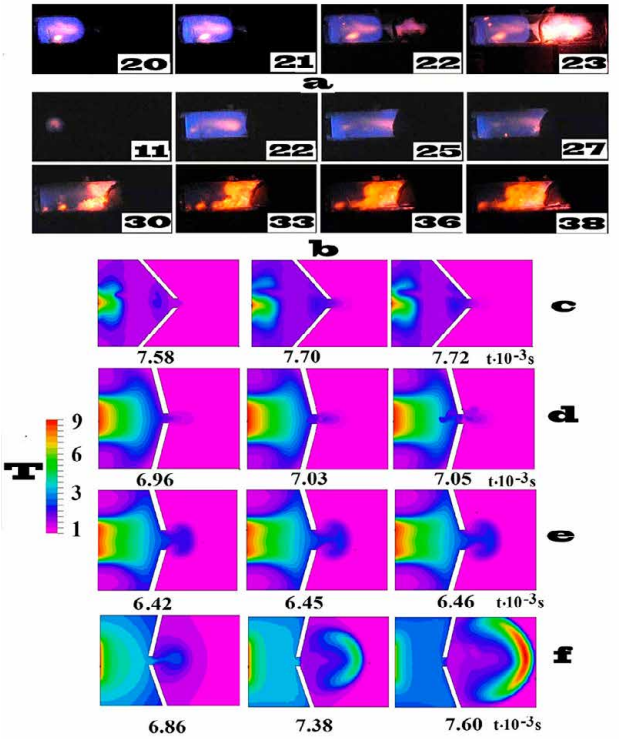


Рис.8.2. Результаты скоростной съёмки распространения пламени через воронку 14 см в диаметре a) со стороны носика воронки, b) со стороны раструба воронки. 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр. 600 кадров/с. Число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования.
Результаты численного расчёта процесса распространения пламени через воронку.
c) - изменение безразмерной температуры пламени в конфузоре для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 90^0;
d) - изменение безразмерной температуры пламени в конфузоре для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 150^0;
e) - изменение безразмерной температуры пламени в конфузоре для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 150^0, бóльшее отверстие;
f) - изменение безразмерной температуры пламени в диффузоре для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 150^0, отверстие меньшего диаметра.

В следующей серии опытов (см. Рис.8.2. a, b) осуществляли скоростную киносъемку распространения фронта пламени в смеси 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр через коническую воронку диаметром 14 см, описанную в экспериментальной части, a) со стороны носика воронки (диффузор) b) со стороны раструба воронки (конфузор). Как видно из Рис.8.2, в наших условиях фронт пламени проникает через диффузор, но если фронт пламени подходит со стороны входного отверстия воронки (конфузор), то наблюдается тушение пламени. Обращает на себя внимание то, что в случае воронки как препятствия использование величины BR для характеристики препятствия становится неоднозначным, поскольку при BR = 0.995, что значительно ниже предела проникновения (см. Рис.8.1) для плоского препятствия пламя действительно не проника-

ет через конфузор, но беспрепятственно проникает через диффузор. Этот экспериментальный факт требует дальнейших исследований. Отметим, что наблюдаемый на опыте [27] впрыск непрореагировавшего холодного газа из коммуникаций в реактор и последующее его сгорание при распространении пламени (Рис. 8.3a) стоит в одном ряду по важности с рассмотренными выше явлениями. На Рис.8.3a представлены последовательности видеоизображений распространения фронта пламени при впрыске непрореагировавшего газа в объём. На Рис.8.3a приведен результат скоростной киносъемки горения смеси 80% $(C_5H_{12}+O_2)_{стех}$ + 20% CO_2 в реакторе 2.

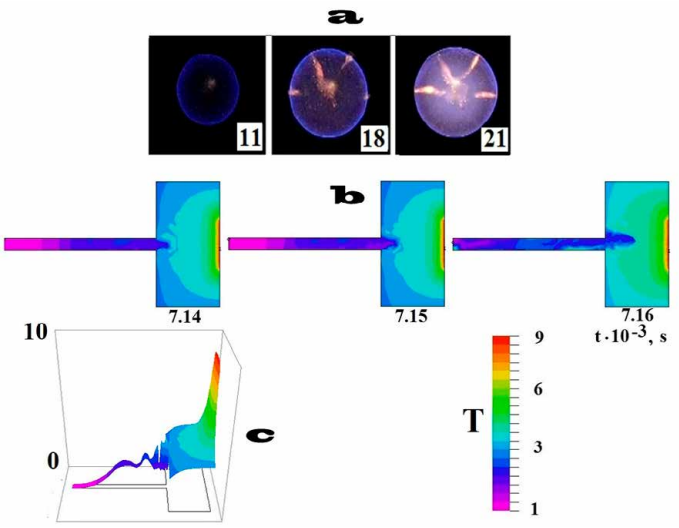


Рис.8.3. Впрыск непрореагировавшего холодного газа из коммуникаций в реактор. a) Скоростная съемка распространения пламени в реакторе 1, 600 кадров/с, число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования. 80% $(C_5H_{12}+O_2)$ стех + 20% CO_2;
b) моделирование изменения безразмерной температуры для процесса впрыска непрореагировавшего холодного газа из коммуникаций в реактор для реакции первого порядка;
c) моделирование изменения безразмерной температуры в момент времени 7.14 мс в 3D проекции. Масштаб безразмерной температуры представлен справа.

Сначала регистрируется распространение ламинарного сферического фронта пламени [27, 59] до контакта с поверхностью реактора. Впрыск непрореагировавшего холодного газа и последующее его сгорание наблюдается на кадрах 18, 21 на Рис. 8.3a. Важно понять природу возникновения потоков холодного газа, направленных навстречу горячим расширяющимся продуктам горения, потому что камеры сгорания всегда содержат коммуникации для ввода и откачки газов и измерений.

Численное моделирование с использованием безразмерных уравнений Навье-Стокса для реагирующей сжимаемой среды в приближении малого числа Маха, описанное в §§ 2, 6, 7, описывающих распространение пламени в двухмерном канале, показало качественное согласие с экспериментами. В настоящей работе начальные значения и безразмерные параметры были выбраны теми же, как и в §§ 2, 6, 7.

Решение задачи выполняли методом конечных элементов с использованием пакета программ FlexPDE 6.08, 1996-2008 PDE Solutions Inc. [15]. Начальное условие составляло $T = 10$ на правой границе канала; в канале было вертикально расположенное препятствие с отверстием в центре. Граничными условиями (включая отверстие) были $C_x = 0$, $C_y = 0$, $n = 0$, $u = 0$, $v = 0$, $\rho_x = 0$, $\rho_y = 0$, а также конвективный теплообмен на стенке $T_t = T - T_0$.

Результаты вычислений, проведенных вблизи предела проникновения пламени через препятствие, приведены на Рис. 8.1 d,e,f. Как видно из рисунка, результаты расчёта находятся в качественном согласии с экспериментальными данными, представленными на Рис. 8.1 a, b. Проведенный расчёт также позволяет качественно выявить как роль активных центров горения (Рис.8.1d) так и тепловых потерь (Рис. 8.1f) при проникновении пламени через препятствие. В условиях проникновения фронта пламени через отверстие (Рис. 8.1e) для единственной реакции первого порядка, подчиняющейся закону Аррениуса, учёт или тепловых потерь (ширина канала на Рис. 8.1f - 0.6 от ширины канала на Рис. 8.1e) или простейшего цепного механизма (вместо одной реакции) приводит к возникновению предела проникновения пламени через отверстие. В этом последнем случае потери обеспечиваются учётом обрыва активных центров цепей ($n|_{стенка} = 0$). Отметим, что на Рис. 8.1 d, e, f все другие параметры при расчёте те же самые.

Результаты численного моделирования проникновения пламени через коническую воронку представлены на Рис. 8.2 c-f. Как видно из рисунка, результаты моделирования находятся в качественном согласии с результатами эксперимента, приведёнными на Рис. 8.2 a, b. Действительно, в согласии с опытом пламя проникает через воронку со стороны её носика (диффузор, Рис. 8.2a, f), а при распространении пламени со стороны раструба воронки проникновение пламени не наблюдается (конфузор, Рис. 8.2b, c, d), имеет место тушение пламени. Такое качественное отличие от процесса проникновения пламени через плоское препятствие с центральным отверстием указывает на заметную роль взаимодействия акустических колебаний в реакторе, содержащем препятствие, с распространяющимся фронтом горения. Кроме того, численный эксперимент показывает, что a) при более широком отверстии воронки пламя проникает через конфузор, т.е. имеет место критический диаметр отверстия; b) угол раскрытия воронки влияет на проникновение пламени. Для интерпретации этих результатов требуются дальнейшие экспериментальные исследования.

На Рис. 8.3b представлен результат численного моделирования впрыска непрореагировавшего холодного газа из коммуникаций в расширяющийся газ, содержащий горячие продукты реакции. На Рис. 8.3b показано изменение безразмерной температуры для процесса истечения холодного горючего газа из коммуникаций для реакции первого порядка. После впрыска холодный газ нагревается и воспламеняется (на рисунке не показано). Рис.8.3c иллюстрирует то, что акустические колебания в узком резонаторе (газовая коммуникация) играют заметную роль во впрыске холодного газа в объем реактора в процессе горения газа.

Обратим внимание на то, что для описания количественных закономерностей проникновения фронта пламени через единственное отверстие не-

обходим анализ трехмерной модели. В то же время результаты двухмерного моделирования качественно согласуются с экспериментально наблюдаемыми закономерностями.

Резюмируем коротко полученные результаты.

Экспериментально показано, что ниже предела проникновения пламени разбавленной смеси метана с кислородом через плоское препятствие с одним отверстием, для препятствия в виде воронки пламя не проникает со стороны раструба воронки, но проникает со стороны носика воронки. Такое качественное отличие от процесса проникновения пламени через плоское препятствие с центральным отверстием согласно численному моделированию с использованием безразмерных уравнений Навье-Стокса для реагирующей сжимаемой среды в приближении малого числа Маха указывает на заметную роль взаимодействия акустических колебаний в реакторе, содержащем препятствие, с распространяющимся фронтом горения.

Результаты, полученные при визуализации проникновения пламени через препятствия различной формы, важны для решения проблем взрывобезопасности для объемов со сложной геометрией.

Выводы

Экспериментально установлено, что сферические пламена бедных (6-15%H_2) водородо-воздушных смесей имеют ячеистую структуру. Показано, что для смесей, содержащих 6-10% H_2 пламена на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Пламена смесей, содержащих 10-15% H_2, распространяются сферически симметрично. Показано, что для получения в расчете ячеек при H_2 <10% с учетом силы тяжести применимо приближение Буссинеска; расчеты по модели Буссинеска в отсутствие силы тяжести не дают образования ячеек. Привлечение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды дает возможность описания сферически-симметричного режима распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации. Экспериментально показано, что добавки изобутена изо-C_4H_8 в количествах ниже нижнего концентрационного предела (до 1.5%) приводят к увеличению, а добавки CO_2 до 15% – к уменьшению скорости распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях. Рассмотрены причины ускорения горения в присутствии углеводородной добавки.

Показано, что при переходе распространения фронта пламени стехиометрической смеси н-пентана с воздухом от сферического к распространению в трубе в области контакта фронта пламени с поверхностью реактора возникает неустойчивость, характерная для плоского пламени. При торможении фронта пламени вблизи торцевой стенки реактора горение сопровождается появлением на поверхности ярких, увеличивающихся в размерах горячих точек, а при разбавлении смеси Ar или CO_2 гладкий фронт пламени приобретает ячеистую структуру. Показано, что моделирование полученных результатов требует рассмотрения уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха. Полученные результаты по визуализации распространения ФП важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

На примере горения водородо-воздушных смесей (30% и 15% H_2) показано, что обнаруженные неоднородности свечения могут быть связаны с наличием акустических волн. Установлено, что скорости распространения пламени в стехиометрической водородо-воздушной смеси при центральном инициировании искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2, Ta, Pt) но зависят от формы внутренней поверхности реактора.

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода (8%-15% H_2 в воздухе) проходят через сеточные сферы из алюминия с размером ячеек 0.04-0.1 мм^2, при этом пламя смеси 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15% H_2 в реакторе возникают акустические колебания газа. Возникновение колебаний происходит раньше во времени в присутствии сферы меньшего диаметра. Пламя смеси 7.5% H_2 в воздухе не проходит через сеточные сферы. Установлено, что пламя смеси 8% природного газа с воздухом проходит через сеточные сферы, однако после препятствия скорость пламени остается прежней, при

этом акустические колебания не наблюдаются. Показано, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу.

Показано, что инициированные искровым разрядом в мелкоячеистых алюминиевых сферических препятствиях с размером ячейки 0.1-0.2 мм^2 не проникают через сферу, но всегда проникают через плоские препятствия с тем же размером ячеек. Двойное одновременное инициирование (в сетчатой сфере, и вне её) приводит к распространению вторичного фронта пламени, распространяющегося по всему реакционному объему. Это указывает на существование двух стадий кинетического механизма сгорания природного газа. Первая стадия соответствует распространению "холодного" голубого фронта неполного химического превращения; вторая стадия связана с быстрым химическим превращением продуктов неполного окисления природного газа. Установлено, что особенности распространения пламени при одновременном инициировании от обоих торцов реактора заметно отличаются от особенностей распространения пламени при инициировании одним источником. Это обусловливает важность установления закономерностей распространения фронтов пламени, инициированными двумя или более источниками зажигания для решения проблем взрывобезопасности.

Экспериментально установлено, что фронты горения (в том числе встречные) водорода (15-30%) и метана (30%) с кислородом в присутствии добавок CO_2 при общем давлении до 300 Торр в замкнутых цилиндрических сосудах распространяются нестационарно. Нестационарность распространения пламен усиливается при уменьшении диаметра реактора. Переход от сферического пламени, возникающего при инициировании, к распространению в цилиндрической трубе сопровождается возникновением неустойчивостей на фронте пламени. Полученные результаты указывают на важную роль акустических волн, отраженных от торцов трубы и от поверхностей встречных пламен, при распространении пламен. Показано, что особенности проникновения пламени через одиночные отверстия и сферические препятствия определяются в основном газодинамическими факторами, при этом кинетический механизм горения также заметно влияет на процесс проникновения пламени через препятствие. Установлено, что фронт пламени после одиночного препятствия не возникает в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения может наблюдаться сравнительно далеко от поверхности препятствия. Показано, что использование сеточной сферы как препятствия приводит к увеличению длины "скачка" пламени за препятствием по сравнению с круглым отверстием. Показано, что два или больше препятствий как сферической, так и плоской формы в условиях работы заметно подавляют распространение пламени. Экспериментально показано, что ниже предела проникновения пламени разбавленной смеси метана с кислородом через плоское препятствие с одним отверстием, для препятствия в виде воронки пламя не проникает со стороны раструба воронки, но проникает со стороны носика воронки. Численное моделирование уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха с представлением химического процесса как одной реакцией, так и простейшим цепным механизмом, позволили качественно описать экспериментальные закономерности.

Список литературы

1. Ronney, P. D., “Premixed-Gas Flames,” in: Microgravity Combustion: Fires in Free Fall (H. Ross, Ed.), Academic Press, London, U.K., 2001, pp. 35-82.

2. F.A. Williams , J.F.Grcar, A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen–air mixtures // Proc. of the Combustion Institute. 2009. V. 32. №1. P.1351 -1360.

3. Nonsteady flame propagation, ed. by George H.Markstein, Perg.Press, Oxford, London, 1964.

4. Я.Б.Зельдович, Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю.А.Харитона, М:; Изд-во “Наука”, 1984, 379 С.

5. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Современные проблемы науки о горении, 161 с., LAP LAMBERT Academic Publishing, Copyright 2012 Akademikeverlag Gmbh &Co, Alle Rechte vorbehalten, Saarbrucken, ISBN: 978-3-659-26922-6

6. H. F. Coward and F. Brinsley, Influence of additives on flames// J. Chem. Soc. 105 (1914) 1859-1866.

7. P.D.Ronney, Near-limit flame structures at low Lewis number // Comb, and Flame, 1990,V.82,P.1-14.

8. Я.Б.Зельдович, Н.П.Дроздов, Диффузионные явления у пределов распространения пламени // Журнал физической химии, 1943, Т.17, вып. 3, с.134-144.

9. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Numerical investigation of the effects of surface recombination and initiation for laminar hydrogen flames at atmospheric pressure // Mendeleev Communications, 2008, V.18, P.220-222.

10. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С.,Трошин К.Я.,Черныш В.И.,Цветков Г.И. // Особенности распространения ламинарных сферических пламен, инициированных искровым разрядом, в смесях метана, пентана и водорода с воздухом при атмосферном давлении // Журнал физической химии, 2011, Т.85, №10, с.1834-1844.

11. Rubtsov N.M., Kotelkin V.D. Seplyarskii B.S., Tsvetkov G.I.,Chernysh V.I. Investigation into the combustion of lean hydrogen–air mixtures at atmospheric pressure by means of high-speed cinematography // Mendeleev Communications, 2011, V.21, N5,p. 215-217.

12. B. Lewis, G. Von Elbe, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, P.566.

13. Dahoe A.E. Laminar burning velocities of hydrogen–air mixtures from closed vessel gas explosions // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2005. V.18. P.152-169.

14. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д.,Сеплярский Б.С., Цветков Г.И.,Черныш В.И. // Исследование особенностей инициированного горения бедных водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении методом скоростной киносъемки, 2011, Химическая физика и мезоскопия, Т.13, №3, с.331-339.

15. G. Backstrom, Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback), GB Publishing (2005), P 324.

16. V. Polezhaev, S. Nikitin, Thermoacoustics and heat transfer in an enclosure induced by a wall heating // 16th International Congress on Sound and Vibration, Kraków, Poland, 5–9 July 2009, p.2-8

17. Rayleigh J.W. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side // Phil. Mag., 1916. V. 32. P. 529-546.

18. Н.М.Рубцов, В.В.Азатян, Д.И.Бакланов, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Влияние химически активных добавок на скорость детонационной волны и пределы детонации в бедных горючим смесях // Теоретические основы химической технологии, 2007, Т.41, №2, 166-175.

19. Landau L., On the theory of slow combustion. Acta Phys.-Chim. URSS, 1944, 19, 77-85.

20. Sivashinsky, G.I., Nonlinear analysis of hydrodynamic instability in laminar flames-I. Derivation of basic equations. Acta Astronaut., 1977, 4, 1177-1206

21. Clavin, P. ,Williams, F.A., Effects of molecular diffusion and of thermal expansion on the structure and dynamics of premixed flames in turbulent flows of large scale and low intensity. J. Fluid Mech., 1982, 116, 251-282.

22. Pelcé, P., Clavin, P., (1982), Influence of hydrodynamics and diffusion upon the stability limits of laminar premixed flames. J. Fluid Mech., 124, 219-237.

23. Clavin, P., Garcia, P., (1983), The influence of the temperature dependence of diffusivities on the dynamics of flame fronts. J. Méc. Théor. Appl., 2, 245-263.

24. Clanet, C., Searby, G., (1998), First experimental study of the Darrieus-Landau instability. Phys. Rev. Lett., 27, 3867-3870.

25. Kampen, J. F. van, Acoustic pressure oscillations induced by confined turbulent premixed natural gas flames, PhD thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, March 2006, ISBN 90-365-2277-3, Printed by Febodruk BV, Enschede, The Netherlands.

26. Н. М. Рубцов, К. Я. Трошин, А. А. Борисов, Б. С. Сеплярский, В. И. Черныш, Г. И. Цветков, Влияние инертных и активных добавок на инициирование и распространение ламинарных сферических пламен в стехиометрических смесях метана, пентана и водорода с воздухом // Химическая физика, 2011, том 30, № 1, С. 1-10.

27. Nickolai M.Rubtsov, Boris S.Seplyarskii, Kirill Ya.Troshin, Victor I.Chrenysh, Georgii I.Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure // Mendeleev Comm., 2011, T.21, P.218-221.

28. Зельдович Я.Б., Структура и устойчивость стационарного ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса, Черноголовка.: Изд-во АН СССР, Препринт ОИХФ, 1979, 36 С.

29. Я.Б. Зельдович, Г.А. Баренблатт, Д.В. Махвиладзе, А.Б. Либрович, Математическая теория распространения пламени, М., Изд-во АН СССР, 1980, 620 С.

30. Thomas Alasard, Low Mach number limit of the full Navier-Stokes equations, Archive for Rational Mechanics and Analysis **180** (2006), no. 1, 1-73.

31. F. Nicoud, Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows, Journal of Computational Physics 2000, **158,** 71.

32. Williams, F. A. (1985) *Combustion Theory.* 2nd Ed., The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, Ca., 450 P.

33. V.Akkerman, V.Bychkov, A.Petchenko, L.-E. Eriksson, Flame oscillations in tubes with nonslip at the walls, Combustion and Flame, 2006, V.145. P.675-687.

34. A.Majda, Compressible fluid flow and systems of conservation laws in severalspace variables, Applied Mathematical Sciences, vol. 53, Springer-Verlag, New York, 1984.

35. Д.И. Абугов, В.М. Бобылев, Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива, М:; Машиностроение, 1987, 271С.

36. Clavin, P. Premixed combustion and gasdynamics. Ann. Rev. Fluid Mech. 1994, 26, 321-352.

37. Livengood J.C., Leary W.A. Autoignition by rapid compression. Industrial and Engin. Chem. 1951. V. 43. № 12. P. 2797.

38. C. Lieuwen. Experimental investigation of limit-cycle oscillations // Journal of Propulsion and Power, 2002, V.18, P.61-67.

39. Ларионов В.М., Зарипов Р.Г. Автоколебания газа в установках с горением. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2003. 227 С.

40. J. W. S. Rayleigh, The theory of sound. New York: Dover, 1945.

41. Putnam A.A., Dennis W.R. Organ-pipe oscillations in a burner with deep ports // JASA. 1956. Vol.28. P.260-268.

42. Al-Shahrany, A. S. Bradley, D. , Lawes, M. , Liu, K. and Woolley, R., Darrieus-Landau and thermo-acoustic instabilities in closed vessel explosions // Combustion Science and Technology, 2006, V.178, N10, P.1771 -1802.

43. Maxwell, G.B. and Wheeler, R.V., Some flame characteristics of motor fuels // Ind. Eng. Chem., 1928, V.20, 1041–1044.

44. Megalchi, M. and Keck, J.C., Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane and indolene at high pressure and temperature // Combust. Flame, 1982, V.48, P.191–210.

45. И.П.Соловьянова, И.С.Шабунин, Теория волновых процессов. Акустические волны, Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, ISBN 5-321-00398 X, 2004. 142С.

46.Teodorczyk A., Lee J.H.S., Knystautas R.: The Structure of Fast Turbulent Flames in Very Rough, Obstacle-Filled Channels. Twenty-Third Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute 1990, pp. 735-741.

47. Горев В.А., Мирошников С.Н., Ускоряющееся горение в газовых объемах// Хим. Физика, 1982, №6, с.854-858.

48. Moen I.O., Donato M., Knystautas R., Lee J.H. and Wagner H.G.: Turbulent Flame Propagation and Acceleration in the Presence of Obstacles // Gasdynamics of Detonations and Explosions. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1981, No. 75, pp. 33-47.

49. Wagner H.G.: Some Experiments about Flame Acceleration. Proc. International Conference on Fuel-Air Explosions. SM Study 16, University of Waterloo Press, Montreal 1981, pp.77-99.

50. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarskii, K.Ya.Troshin, V.I.Chernysh, G.I.Tsvetkov, Interaction of laminar flames of methane-air mixtures with close-meshed spherical and planar obstacles in closed cylindrical reactor at spark discharge initiation // Mendeleev Comm., 2013, T.23, P.311-314.

51. А.С.Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М: Изд-во АН СССР, 1960**,** 470 С.

52. Fischer V., Pantow E. and Kratzel T., Propagation, decay and re-ignition of detonations in technical structures // in “Gaseous and heterogeneous detonations: Science to applications”, Moscow: ENASH Publishers,1999, P.197.

53. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана. // Кинетика и катализ. 2007. Т.49. No. 3. С. 363.

54. Н.М.Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода, пропилена и природного газа// Теоретические основы химической технологии, 2009, Т.43, №2, С. 187–193

55. Н.М. Рубцов, И.М.Набоко, Б.С.Сеплярский, Г.И. Цветков, В.И.Черныш, Взаимодействие сферических пламен водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми препятствиями при центральном инициировании горения искровым разрядом //Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. Том 13, URL: http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-05-30-001.pdf С.1-12

56. Набоко И.М., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И., Режимы распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования при атмосферном давлении, "Физико-химическая кинетика в газовой динамике", 2012. Том 13,URL: http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-11-02-001.pdf С.1-17

57. Набоко И.М., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Цветков Г.И., Черныш В.И. Возникновение термоакустической неустойчивости в водородо- воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2011. Том 12, URL: http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2011-12-23-002.pdf С.1-10

58. Набоко И.М., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И.Изучение инициированного искрой воспламенения смесей пропана и пентана с воздухом в нагретом сосуде при атмосферном давлении методом скоростной цветной киносъемки//Физико-химическая кинетика в газовой динамике, С.1-10.

59. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S.,Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I.,Chernysh V.I. // Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure, 2011, Mendeleev Communications, V. 21,N5, p. 218-220.

60. Flamm L., Mache H. Combustion of an explosive gas mixture within a closed vessel. Wien: Ber.Akad.,Wiss., 1917, 126, 9-16.

61. Kovacs J. S., Standing waves , Peter Signell for Project PHYSNET, Physics-Astronomy Bldg., Mich. State Univ., E. Lansing, MI 48824; 2002, http://www.physnet.org/modules/pdf_modules/m232.pdf

62. Mallard, M. and Chatelier, L., Combustion des mélanges gazeux explosifs,Annales des Mines, Paris 1883, 8, 274-377.

63. Manson, W. and Wheeler, R. V., The propagation of flame in mixtures of methane and air. Part I. Horizontal propagation., Journal of the Chemical Society 1920, 117, 36-47.

64. Ellis, O. C. and Wheeler, R. V. Explosion in closed cylinders. Part III. The manner of movement of flame., Journal of Chemical Society 1928, 3215-3218.

65. Salamandra, G. D., Bazhenova, T. V. and Naboko, I. M., Formation of detonation wave during combustion of gas in combustion tube, Proceedings of the Combustion Institute 1959, 7, 851- 855.

66. Schmidt, E. H. W., Steinecke, H. and Neubert, U. , Flame and schlieren photographs of combustion waves in tubes, Proceedings of the Combustion Institute 1952, 4, 658-666.

67. Guénoche, H., Flame propagation in tubes and in closed vessels, in G. H. Markstein, ed., .Non- Steady Flame Propagation., Pergamon, Berlin, 1964, 107-181.

68. Sivashinsky, G. I., Some developments in premixed combustion modeling,Proceedings of the Combustion Insitute 2002, 29.

69. Dorofeev, S. B., Flame acceleration and DDT in gas explosions, Journal de Physique IV France, 2002, 12, 3-10.

70. Kristoffersen K., Gas explosions in process pipes, Telemark University College, Faculty of Technology, Porsgrunn, Norway, Thesis submitted for the degree of Dr. Ing. NTNU / HiT 2004.

71. Vegeir Knudsen V., Hydrogen gas explosions in pipelines - modeling and experimental investigations, Thesis for the degree of philosophiae doctor, Trondheim, December 2006, Norwegian University of Science and Technology, Telemark University College, Faculty of Technology.

72. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М: Изд.АН СССР, 1958, 685 с.

73. S.Chakraborty, A.Mukhopadhyay, S.Sen, *International Journal of Thermal Sciences*, 2008, 47, 84.

74. G.K. Hargrave, S.J. Jarvis, and T.C. Williams, *Meas. Sci. Technol*., 2002, 13, 1036.

75. I.O. Moen, M.Donato, R. Knystautas and J.H. Lee, *Combust.Flame*, 1980, 39, 21.

76. S.S. Ibrahim and A.R. Masri, *J. Loss Prev. in the Process Ind*., 2001, 14, 213.

77. G.D. Salamandra, T.V.Bazhenova, I.M.Naboko, *Zhurnal Technicheskoi fiziki*, 1959, **29,** 1354 (in Russian).

78. N. Ardey, F. Mayinger, Highly turbulent hydrogen flames, Proc. of the 1st Trabson Int. Energy and Environment Symp., Karadeniz Techn.Univ., Trabson,Turkey, 1996. 679

79. B.Durst, N. Ardey, F. Mayinger, OECD/NEA/CSNI Workshop on the Implementation of Hydrogen Mitigation Techniques, Winnipeg, Manitoba. 1996, AECL-11762, 433.

80. M.Jourdan, N. Ardey, F. Mayinger and M.Carcassi, Influence of turbulence on the deflagrative flame propagation in lean premixed hydrogen air mixtures, Heat Transfer, Proceedings of 11th IHTC, Kuongju, Korea, 1998, **7**, 295.

81. Gussak L.A., Turkish M.C. LAG Stratiff. Charge Engines, 1 Mech. Conference Publication. London, 1976, 137.

82. I. M. Naboko, N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii and V. I. Chernysh, Interaction of Spherical Flames of Hydrogen-Air and Methane-Air Mixtures in

the Closed Reactor at the Central Spark Initiation with Closed Meshed Obstacles, *J Aeronaut Aerospace Eng* 2013, 2:5, http://dx.doi.org/10.4172/2168-9792.1000127.

83. Ideya M. Naboko, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya.Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Cellular combustion at the transition of a spherical flame

front to a flat front at the initiated ignition of methane–air, methane–oxygen and *n*-pentane–air mixtures Mendeleev Commun., 2013, 23, 358.

84. Ideya M. Naboko, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Influence of an acoustic resonator on flame propagation regimes in spark initiated H_2 combustion in cylindrical reactor in the vicinity of the lower detonation limit, Mendeleev Commun., 2013, 23, 163.

85. C. Clanet, G. Searby and P. Clavin, Primary acoustic instability of flames propagating in tubes: cases of spray and premixed gas combustion, J. Fluid Mech.,1999, 385, 157.

86. Omar D. Lopez, Robert Moser and Ofodike A. Ezekoye, High-Order Finite Difference Scheme For The Numerical Solution Of The Low Mach-Number Equations. *Mecánica Computacional*, 2006, XXV, 1127.

87. N. M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, I. M. Naboko, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov and K.Ya. Troshin, Non-steady propagation of single and counter flames in hydrogen–oxygen and natural gas–oxygen mixtures in closed cylindrical vessels with spark initiation in initially motionless gas, *Mendeleev Commun*., 2014, 24, 163.

88. Griffiths J.F., Barnard J.A., *Flame and Combustion*, 1995, 3rd Edition, CRC Press, 328 P.

89. Abdel-Gayed R. G., Bradley D., Criteria for turbulent propagation limits of premixed flames.1985, *Combust. Flame*, 62, 61.

90. Bradley D.; Abdel-Gayed R.G.; Lung F.K.-K.. , Combustion regimes and the straining of turbulent premixed flames, 1989, *Combust. Flame*, 76, 213.

91. Melvin R. Baer and Robert J. Gross, 2001, SANDIA REPORT, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550.

Раздел III
Пределы детонации газовых систем

В предыдущих разделах рассмотрены дефлаграционные процессы горения, а именно процессы, протекающие с дозвуковыми скоростями. Раздел I посвящен закономерностям стационарного распространения пламени и термического воспламенения, в Разделе II рассмотрено нестационарное горение газов, в том числе распространение пламён навстречу друг другу.

Настоящий Раздел посвящен сверхзвуковому горению газов. В первом параграфе даётся краткий анализ вопросов, связанных с этой проблемой, при этом читатель, используя список литературы, может более подробно ознакомиться с современным состоянием этой области науки. В последующих параграфах рассмотрено влияние физических факторов (акустического резонатора) и малых химически активных добавок на пределы сверхзвукового горения.

Важнейшую роль в дозвуковом горении и распространении пламени играют процессы переноса тепла и вещества. Считается, что в сверхзвуковом горении процессы переноса "не успевают" за фронтом горения и поэтому могут не учитываться в описании этого явления. Это приближение упрощает теоретический анализ. Однако высокая мощность компьютеров и современные программные продукты дают возможность проводить численные расчёты любой степени сложности и учитывать любые факторы, которые исследователь полагает определяющими. Ниже будет проведено краткое обсуждение того, в какой степени усовершенствование расчётных методов оказалось полезно для развития теории детонации.

В середине прошлого века теория газовой детонации казалась уже в основном построенной. Модель Зельдовича-Неймана-Деринга объясняла структуру зоны реакции, прямая Михельсона указывала траекторию химических превращений, были получены автомодельные решения, описывающие движение продуктов детонации, правило отбора скорости детонации было обосновано в работах Чепмена и Жуге, Я.Б. Зельдовичем были качественно объяснены пределы детонации. Была построена теория цепных реакций, у истоков которой стоял Н.Н. Семенов. Качественно понятными были закономерности инициирования детонации. Казалось, развитие вычислительных средств позволит решать все проблемы взрыва в рамках построенной теории.

Но открытие неустойчивости фронта детонации перевернуло все представления о ведущих процессах и определяющих параметрах сверхзвукового горения. Неожиданно менее ясными стали как смысл понятия поверхности Чепмена-Жуге, так и правило отбора скорости детонации, попытки рассчитать критическую энергию инициирования в рамках классической теории приводили к расхождению с экспериментом на несколько порядков и т.д. Возникла необходимость построения модели детонационной ячейки, усовершенствования моделей кинетики химических реакций до уровня, позволяющего корректное сравнение теории и эксперимента, развития вычислительных методов и на их основе построения усовершенствованной тео-

рии детонации. Помимо чисто научного интереса проблема имеет огромное прикладное значение. Это взрывобезопасность, военная промышленность, взрывная технология и решение экологических задач.

В этом аспекте в настоящей книге помимо литературного обзора основное внимание уделено двум проблемам. Это влияние физических факторов (на примере акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца) на переход дефлаграционного горения в детонацию, или, точнее, на ускорение пламени, а также теоретический анализ описанного в литературе влияния малых химически активных добавок на распространение стационарной детонационной волны и сравнение результатов с экспериментальными данными и результатами численного моделирования. Обе проблемы имеют значение при решении вопросов взрывобезопасности, в том числе для объемов сложной геометрии.

§ 1. Современные подходы при описании процессов сверхзвукового горения.

Детонацией называется волновой процесс распространения по веществу зоны химической реакции со сверхзвуковой скоростью. Другое определение детонации - комплекс ударной волны и экзотермической химической реакции, распространяющийся по материалу со сверхзвуковой скоростью. Механизм превращения энергии на фронте детонационной волны существенно отличается от механизма дефлаграции - волны медленного горения, сопровождающейся дозвуковыми течениями. В наших предыдущих книгах [1-3] были рассмотрены дефлаграционные процессы горения, протекающие с дозвуковыми скоростями.

При прохождении через любое вещество фронта ударной волны оно нагревается. Если ударная волна достаточно сильна, то это нагревание может поджечь горючую смесь, что может в определенных условиях, а именно, если энергия, выделяющаяся в экзотермической реакции, достаточна для поддержания ударной волны, привести к детонации. Возникающая при этом поверхность разрыва называется детонационной волной [4-7].

Отметим, что сказанное означает, что существует процесс переноса энергии вперёд от зоны химической реакции к ударной волне в рамках сверхзвукового комплекса.

Явление детонации в газах было открыто в 1881 г. независимо Бертло и Вьелем, а также Малляром и Ле-Шателье в ходе работ по исследованию распространения пламени в трубах [4, 5]. Основоположником гидродинамической теории детонации является русский физик Михельсон, который в 1890 г. развил ее основные положения [6]. Гидродинамическая теория детонации, которая интенсивно используется и в настоящее время [7], не только даёт возможность качественно интерпретировать особенности детонационных процессов, но и позволяет оценивать параметры детонации.

Физическая модель детонационной волны остается пока еще во многих отношениях неясной. В первую очередь это относится к структуре зоны химической реакции. Наиболее проста классическая одномерная схема процесса, предложенная Чепменом и Жуге [8]. Согласно этой схеме, химическая реакция протекает мгновенно в ударной волне, а расширение сгоревших продуктов происходит в изэнтропической волне разрежения, следующей за фронтом детонации. Поверхность, отделяющую зону химической реакции от продуктов детонации при стационарной детонации, называют поверхностью Чепмена-Жуге (CJ) [7-9].

Итак, по исходной горючей смеси с постоянной скоростью D движется фронт ударной волны, в котором смесь ударно сжимается до некоторого давления p_b, увеличивая плотность ρ_b и температуру T_b, при которых начинается химическая реакция с выделением тепла. В ударной волне происходит сжатие газа до давления p_b, затем начинается химическая реакция и выделяется тепло. Газ при этом расширяется, а давление падает до p_{CJ}. Напомним читателю, что из уравнений ударного разрыва (законов сохранения потока массы и импульса) следует, что [9]

$$u_{CJ}^2 = (vo - v_{CJ})(p_{CJ} - p_0) \qquad D = vo\,(p_{CJ} - p_0)/(vo - v_{CJ})$$

u - массовая скорость, v - удельный объём. Индекс CJ соответствует фронту химической реакции (поверхность Чепмена-Жуге), индекс 0 - начальным значениям параметров. Поэтому из первых двух уравнений прямая, проходящая через начальную точку (p_0, vo), имеет вид

$p = p_0 + (D/ vo)^2 (vo - v)$

причем D^2 определяется тангенсом угла наклона этой прямой к оси абсцисс. Эта прямая называется прямой Михельсона.

Согласно уравнению Гюгонио для изменения внутренней энергии

$E_{CJ} - E_0 = 1/2 (p_{CJ} + p_0)(vo - v_{CJ}) + Q$

Здесь первое слагаемое в правой части есть изменение внутренней энергии из-за сжатия ударной волной, а второе – избыток энергии за счет теплоты химической реакции. Адиабата Гюгонио для продуктов детонации лежит выше адиабаты Гюгонио для ударной волны, идущей по газу, так как продукты детонации обладают повышенным содержанием энергии. Чепмен и Жуге обосновали положение, согласно которому процессу детонации отвечает только одно состояние продуктов детонации, в которой прямая Михельсона касается адиабаты Гюгонио для продуктов детонации. В точке касания скорость детонации достигает своего минимального значения. Можно доказать, что в этой точке скорость детонации равна скорости возмущения относительно неподвижного наблюдателя

$D = u_{CJ} + c_{CJ}$

Это есть условие устойчивой детонации, которое вытекает из того, что

$(p_{CJ} - p_0)/(vo - v_{CJ}) = c_{CJ}^2/ v_{CJ}^2$

Скорость детонации без потерь при этом составляет

$D^2 = 2((Cp/Cv)^2 - 1) Q$

где Cp/Cv - отношение теплоёмкостей при постоянном давлении и постоянном объеме [9].

Таким образом, основные соотношения на фронте детонационной волны определяются на основе законов сохранения для ударной волны и условий устойчивой детонации. Скорость детонации относительно продуктов детонации $D– u_{CJ}$ равна скорости звука в продуктах детонации c_{CJ}. Поэтому ни одно возмущение из зоны продуктов детонации не может догнать зону химической реакции. В самой же зоне химической реакции скорость возмущений больше скорости ударной волны, т.е. ударная волна относительно реагирующего вещества имеет дозвуковую скорость, благодаря чему происходит передача выделяющейся энергии к фронту ударной волны.

Несмотря на то, что во многих случаях достаточно ограничиться этим предположением, чтобы оценить скорость детонации, ряд особенностей детонационных волн связан именно с конечной величиной скорости химической реакции, и, соответственно, с протяженностью зоны реакции. Очевидно, что мгновенно химическая реакция не протекает никогда, поэтому величина скорости детонации, полученная на основе формализма Чепмена-Жуге [9], является некоторой оценкой, соответствующей бесконечно быстрому химическому процессу. Таким образом, реальные скорости детонации можно в определенной степени классифицировать по ширине реакционной зоны в комплексе "ударная волна - реакция" уже на уровне одномерного приближения (Рис.1.1).

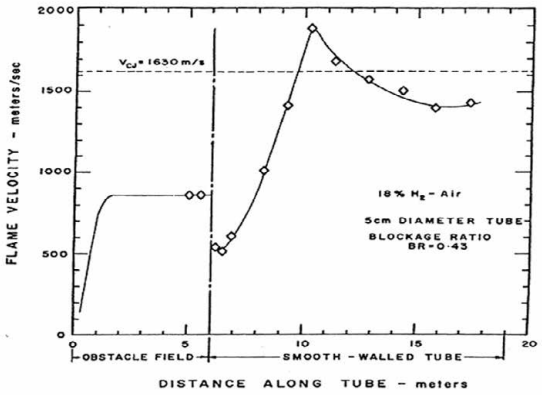


Рис.1.1. Зависимость скорости водородо-воздушного пламени вдоль трубы при переходе от части трубы, содержащей препятствия, к гладкой части трубы (диаметр 5 см, 18% H_2 в воздухе) [10].

На Рис. 1.1 приведены зависимости скорости водородо-воздушного пламени по длине трубы при переходе от части трубы, содержащей препятствия, к гладкой части трубы (диаметр 5 см, 18% H_2 в воздухе) [10]. Видно, что после прохождения препятствий, скорость пламени не постоянна в гладкой части трубы, а, достигнув скорости Чепмена-Жуге, уменьшается. Это даёт основание даже на уровне одномерного приближения говорить о множественности сверхзвуковых режимов распространения пламени, которые можно называть детонационно-подобными, при этом скорость Чепмена-Жуге является лишь некоторой оценкой, отражающей только свойства используемой аналитической модели. Представления Чепмена-Жуге были развиты в работах Зельдовича [9] (теория Зельдовича-Неймана-Деринга), в которых была учтена конечная скорость химической реакции, записанной в форме Аррениуса, и её связь с условием минимума скорости детонации.

Укажем, что рассмотренная модель не учитывает потерь энергии в процессе. Однако если потери на трение и теплопотери в зоне реакции будут превышать поступление энергии за счет химической реакции, наступает затухание детонационной волны, известное как появление "детонационного предела". Вопрос о детонации с потерями подробно разбирается в [9] и в настоящем разделе на основе предположения о стационарности зоны реакции.

Кроме того, существование протяженной зоны химической реакции, как это видно из рассмотрения, проведенного в [11], приводит к значительным отклонениям от стационарности и одномерности течения газа за фронтом детонации. Тем не менее, как уже указывалось ранее, одномерная модель детонационной волны со стационарной зоной химической реакции за ударным фронтом в ряде случаев удовлетворительно и качественно правильно описывает течение газа.

Последовательность процессов, развивающихся в детонационной волне, приблизительно следующая. После прохождения ударной волны через холодный газ (ударного перехода), завершающегося в течение нескольких соударений молекул, происходит вращательная и колебательная релаксация.

В релаксационной зоне температура газа, соответствующая энергии поступательного движения, должна была бы уменьшаться, если бы не существовало подкачки энергии в ударную волну за счет химической реакции.

Отметим, что характерное время возбуждения вращений молекул составляет несколько десятков соударений, колебательная релаксация продолжается в течение 100 соударений. Релаксационные процессы возбуждения колебаний, а также возможная диссоциация исходных продуктов предшествуют химической реакции, характерное время которой можно оценить, как 1000 соударений [11]. Укажем, что для химических реакций с достаточно высокой энергией активации (20—40 ккал/моль) более 90% всего времени реагирования может составлять индукционный период химической реакции. В течение периода индукции происходит накопление активных центров реакции. Индукционная стадия реакции переходит в интенсивное горение. Очевидно, что высокая температура в комплексе "ударная волна-реакция" делает такое разделение на зоны в большой степени иллюстративным.

Профиль установившейся детонационной волны в рамках одномерного формализма предполагается стационарным. Структура зоны реакции определяется путем совместного решения гидродинамических уравнений сохранения массы, импульса и энергии в стационарном потоке и уравнений химической кинетики.

Резюмируя отметим, что одномерная теория детонации, в наиболее полном виде изложенная в [9], рассматривает детонационную волну (ДВ) как стационарный комплекс, состоящий из бесконечно тонкого ударного фронта и следующими за ним однородной зоны индукции и зоны тепловыделения, ограниченной плоскостью Чепмена-Жуге. Нестационарное течение продуктов детонации за этой плоскостью определяется граничными условиями за ДВ.

Однако, экспериментальные закономерности, обнаруженные с конца 50-х годов прошлого века до настоящего времени, показали, что ДВ в газовых смесях имеет неодномерную и нестационарную структуру [7, 12-16]. В результате экспериментальных и теоретических исследований выяснилось, что ДВ в газах представляет собой сложную осциллирующую структуру, основным элементом которой является тройная конфигурация (ТК). Данная конфигурация представляет собой ударно-волновой комплекс, состоящий из ножки Маха, падающей волны и примыкающей к ним в тройной точке отраженной (поперечной) ДВ. Напомним, что тройной конфигурацией ударных волн называют ударно-волновую структуру, состоящую из пересекающихся на некоторой линии трех фронтов скачков уплотнения и поверхности тангенциального разрыва, исходящего из этой линии. Тройные конфигурации встречаются при нерегулярном отражении скачка от твердой поверхности и от оси симметрии в осесимметричных течениях, в некоторых задачах о взаимодействии встречных скачков, а также при взаимодействии догоняющих скачков. Впервые понятие о ТК было введено в задаче о набегании ударной волны на клин. По мере распространения вдоль клина интенсивность набегающей волны увеличивается, а ее поверхность искривляется, оставаясь перпендикулярной поверхности клина. Начиная с некоторого момента, ударная волна разветвляется с образованием ножки Маха [17].

Таким образом, важным составным элементом фронта ДВ является нестационарная ДВ. При своём распространении многофронтовая ДВ оставляет на закопчённой поверхности след в виде сетки пересекающихся линий. которые представляют собой траектории тройных точек. Отдельный ромбовидный элемент этой сетки носит название детонационной ячейки. Таким образом, передний фронт детонационной волны периодически изменяется: выпуклости фронта сменяются на вогнутости и, наоборот, — фронт пульсирует. Траектории тройных точек представляют собой пересекающиеся семейства линий, которые образуют сетку из ромбовидных ячеек. Эти траектории и ромбовидные ячейки отчетливо проявляются на закопченных боковых стенках трубы или ее торцевых крышках. Наиболее убедительно об этом свидетельствуют результаты опытов с расходящимся детонационным фронтом, когда в двух или трех измерениях отсутствуют отражающие границы. На Рис.1.2 приведены результаты опыта [18], в котором ДВ создается в трубке и выходит затем в центр круглого канала. Плоскость канала сфокусирована на неподвижную фотопленку.

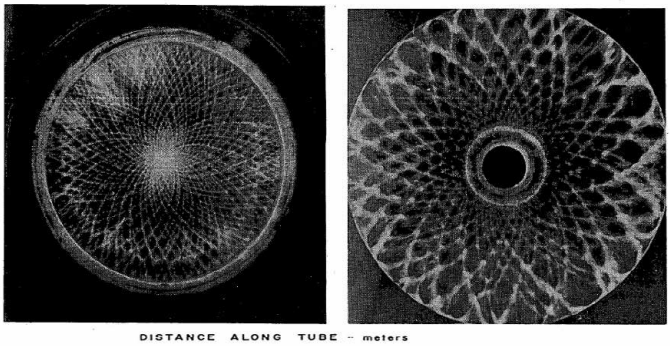


Рис.1.2. Выход ДВ в центр круглого канала [17], слева - стационарная детонация, справа - затухающая детонация.

По детонационному фронту в поперечном направлении бежит серия светящихся точек, следы которых вычерчивают на пленке траектории в виде логарифмических спиралей. Светящиеся точки являются местом пересечения поперечных волн с детонационным фронтом. Тангенциальная скорость возмущений в среднем постоянна и немного превышает скорость звука в сгоревшем газе. Среднее число поперечных волн, приходящихся на единицу длины окружности фронта, за исключением окрестности центра канала, остается постоянным и зависит только от состава и начального давления смеси. Следовые отпечатки, полученные при отражении сферически расходящихся детонационных волн от закопченной стенки, также свидетельствуют о "ячеистой" форме поверхности детонационного фронта.

Сильное (прямое) и слабое (переход горения в детонацию) инициирование представляют собой процесс возникновения в реагирующей смеси так называемой пересжатой ДВ (для пересжатой ДВ точка на прямой Михельсона находится выше точки Чепмена-Жуге), которая после сложной эволюции выходит на стационарный (в среднем) самоподдерживающийся

режим распространения. Определяющую роль в восстановлении ДВ при дифракционном реинициировании многофронтовой детонации (выход волны в объём) играют столкновения поперечных волн [11, 12], приводящие к возникновению нестационарной пересжатой волны. В [7,13] был поставлен именно этот вопрос, какова роль поперечных волн в распространении детонации. При этом авторы рассмотрели два крайних представления:

(1) Поперечные волны - просто проявления неустойчивости и не играют существенной роли в механизме распространения. Главная часть реакции происходит из-за ведущих ударных волн, и только небольшая часть реагентов проходит через поперечную волну. (2) Поперечные волны важны для распространения детонации. Поперечные волны и взаимодействия поперечных волн обеспечивают высокотемпературные области (горячие точки), которые служат центрами реакции. Химическая реакция в значительной мере имеет место позади поперечных волн. В [7] исследована только одна комбинация топлива и окислителя и два разбавителя. Авторы пришли к выводу, что этих смесей наблюдается поведение, которое ближе к первой точке зрения: поперечные волны играют несущественную роль в распространении ДВ. *Таким образом, последние исследования указывают на несущественную роль поперечных волн.*

Отметим также, что предельные и околопредельные [19] режимы газовой детонации характеризуются заметной нестационарностью. Галопирующий режим детонации по сути дела есть периодический процесс возбуждения и последующего затухания пересжатой ДВ [19]. Из вышеизложенного следует, что исследование характеристик пересжатой ДВ, возбуждённой при локальном выделении энергии, является актуальным как с точки зрения теории, так и практики. Известные экспериментальные данные по затуханию ДВ неполны и являются в основном побочными результатами экспериментов по определению критической энергии инициирования.

Исследование многофронтовой структуры фронта ДВ трудно переоценить, поскольку детонационная ячейка — фундаментальное понятие в теории детонации. На основе ячейки как базового элемента фронта ДВ и его характерного пространственного масштаба (к тому же легко определяемого в эксперименте) строятся теории инициирования детонации, интерпретируются экспериментальные данные по распространению ДВ (околопредельные режимы, каналы сложной формы и т. д.). Как указывалось выше, с развитием вычислительной техники и численных методов стало возможным прямое (т.е. исходя только из законов сохранения и модели химического превращения вещества) численное моделирование структуры фронта ДВ. Однако результаты существующих расчётов носят скорее качественный, чем количественный характер, использованные в них модели химической кинетики имеют ряд серьёзных недостатков. Хорошо известно (см Разделы I и II), что теоретические расчеты процессов горения, проведенные на основе кинетических схем, содержащих сотни элементарных реакций, не обладают предсказательной силой. Действительно, подавляющее большинство констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны, чтобы на основании расчетов с такими погрешностями делать достоверные выводы. С другой стороны, остается нерешенным вопрос о полноте

используемого кинетического механизма. Поскольку отсутствуют соответствующие теоремы единственности для систем нестационарных уравнений, описывающих ДВ, то соответствие вычисленных профилей, например, промежуточных реагентов, экспериментальным не является аргументом в пользу согласия расчета с опытом, поскольку может существовать несколько наборов определяющих параметров, описывающих те же профили (пока не доказано обратного). Понятно, что если к уравнениям кинетики и, соответственно, переноса массы и энергии добавляются уравнения течения среды (как правило, в форме нестационарных уравнений Навье-Стокса), то наряду с описанными выше проблемами возникает проблема различия временных масштабов химической кинетики и гидродинамики. Кроме того, добавляется ряд определяющих параметров в виде гидродинамических критериев, что не только существенно усложняет расчёт, но практически лишает расчёт количественного смысла. Остаётся лишь качественная картина, как видно из сказанного выше, не строго обоснованная математически.

Остановимся на некоторых заметных расхождениях моделей детонации с экспериментом. Ранее (Рис.1.1) мы проиллюстрировали, что значение скорости Чепмена-Жуге для данной горючей смеси является лишь величиной, характеризующей модель. К этому можно добавить, что на опыте постоянную скорость детонации в трубах с гладкой внутренней поверхностью получают обычно после нескольких предварительных опытов по пробегу ДВ в тех же условиях, при этом скорости ДВ в каждом отдельном опыте могут заметно различаться [20]. Однако, в расчётные модели учет состояния поверхности реактора обычно не входит [21] за исключением отдельно рассмотренной задачи о детонации в трубе с шероховатой внутренней поверхностью [22, 23], которая прямо не касается экспериментов в трубе с гладкой внутренней поверхностью.

Как известно, в модели Зельдовича- Неймана- Дёринга (модель ЗНД [9]) детонационной волне соответствует скачок давления (Рис.1.3), за которым распространяется волна разрежения. Как указано выше, эта одномерная модель находит применение и в современных исследованиях, в частности, этот рисунок приводится, например, в [7].



Рис.1.3. Фронт детонации, распространяющийся слева направо в смеси $C_2H_2 + 3O_2 + 14Ar$. Рассчитанный профиль давления за фронтом ДВ, распространяющейся от закрытого конца трубы.

Однако на опыте указанный скачок наблюдается не всегда. Например, в эксперименте (Рис.1.4) по скоростной киносъёмке детонационного горения в смеси 6.4% этилен-воздух (инициирование 18 граммами ТЭН) [24] (Рис.1.5) полиэтиленовая оболочка расширяется плавно, скачок давления на фронте ДВ не наблюдается. При этом нетрудно убедиться, что на последних кадрах скорость детонации достигает стационарного значения и её скорость близка к вычисленной по формуле Чепмена-Жуге (см. выше). Таким образом, в опыте в большом объеме скачок давления не наблюдается, хотя ДВ движется со скоростью, близкой к скорости Чепмена-Жуге [25].



Рис.1.4. Экспериментальная установка для изучения прямого инициирования детонации тетранитропентаэритритом (ТЭН). Длина 10 м, ширина и высота 1.83 м. Стенки - полиэтилен.

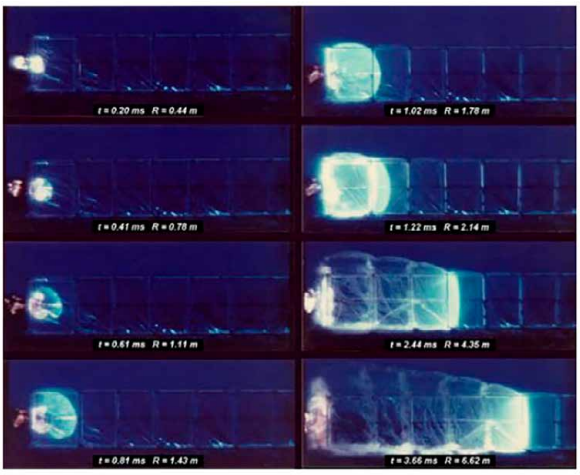


Рис.1.5. Скоростная киносъёмка детонационного горения в смеси 6.4% этилен-воздух (инициирование 18 граммами ТЭНа).

Рассмотрим вопрос о коэффициенте полезного действия детонационного двигателя. В [26] утверждается, что одним из преимуществ детонационных двигателей является прогрев топливной смеси вплоть до возгорания при прохождении через нее фронта ударной волны. Последующее возгорание топливной смеси также происходит в режиме детонации, благодаря чему удается получить устойчивый цикл работы двигателя. В ротационном детонационном двигателе, описанном еще Б.В.Войцеховским [11] в отличие от пульсирующего, образуется вращающаяся детонационная волна; она как бы "обегает" по кругу кольцеобразную камеру сгорания. Такой принцип в перспективе должен позволять значительно снизить шум силовой установки в целом, повысить топливную эффективность, а также добиться непрерывности детонации - предыдущий цикл взрывного горения не мешает последующему. Такой двигатель в 2007 году разрабатывался французами совместно с Институтом гидродинамики им. М.А.Лаврентьева Сибирского Отделения РАН [24] и разрабатывается в настоящее время.

Идея о высоком КПД, однако, не согласуется с выводами Я. Б. Зельдовича, сделанными еще в 1940 году [27] и не опровергнутыми до сих пор. Из них следует, что использование детонации не приведет к существенному увеличению коэффициента (КПД) полезного действия двигателя. "*Рассмотрен вопрос о достижимом КПД цикла, использующего детонационное горение. Работа, которую могут совершать продукты горения непосредственно после окончания химической реакции (достигающая на приведенном в статье примере 69% тепла горения) не может быть полностью отобрана. Часть теплоты по необходимости расходуется на воспроизведение детонационного горения. Принципиально достижимый КПД цикла, использующего детонационное горение без потерь, всегда несколько выше такового для цикла, использующего горение в замкнутом объеме (в численном примере 35.4% вместо 31.3%). Наличие потерь сведет эти ~ 4% практически к нулю. Поэтому трудность осуществления детонации с минимальными потерями делает нецелесообразными попытки применения детонационного горения с целью энергетического использования. В воздушно-реактивном двигателе непрерывного горения при сверхзвуковой скорости детонационное сгорание в отсутствие потерь дает уменьшение тяги по сравнению с обычным циклом*" [27].

Это приводит к выводу о том, что использование детонации в двигателях не приводит к сколько-нибудь существенному выигрышу в КПД даже в идеальном случае. С учетом потерь, а также необходимости в особенно прочных материалах, небольшой выигрыш в КПД исчезнет вместе с практической ценностью этой разработки.

Некоторые работы (например, [16]) посвящены установлению причин отклонения экспериментальных данных от теоретических расчетов. В согласии с [7] в [16] сделан вывод о том, что пренебрежение поперечной структурой волны в одномерной модели не сказывается на величине давления на фронте ДВ по сравнению с многомерными моделями. Этот вывод может служить аргументом для использования одномерной модели для анализа критических явлений (пределов детонации), осуществленного ниже.

Вместе с тем, ряд расчетов демонстрирует хорошее качественное согла-

сие с экспериментом. В [28] приведены экспериментальные результаты по воспламенению водород-кислородной смеси за ударной волной, нормально отраженной от глухого конца ударной трубы (Рис.1.6). На фотографии представлена типичная шлирен-картина распространения отраженной ударной волны, очагов воспламенения и собственного свечения волн горения, распространяющихся от очагов воспламенения. Фотографии получены с помощью искрового источника света [29]. Частота кадров и время экспозиции кадра составляли 40000 $с^{-1}$ и 2 мкс соответственно. Переход к сверхзвуковой скорости волны горения, движущейся в ту же сторону, что и отраженная ударная волна, осуществляется в результате взаимодействия с этой волной в тот момент, когда фронт пламени, развивающийся от очагов, догоняет отраженную ударную волну. Сверхзвуковое горение в сторону торца распространяется в режиме с затянутым воспламенением, при этом наблюдается заметный временной интервал медленного протекания горения от первичных очагов.



Рис.1.6. Шлирен-фотография процесса возникновения и развития горения за отраженной от торца трубы ударной волной (H_2 +O_2, 50 Торр, 300К).

Сравним этот опыт с результатами численного моделирования. В работах Е.Оран с соавторами (см., например, [21, 30]), решается двухмерная система нестационарных уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды. Укажем, что приближения, которые необходимо сделать, чтобы получить уравнения модели ЗНД из системы уравнений Навье-Стокса, подробно рассмотрены в [31]. Перечислим коротко эти предположения:

1. Пренебрежение внешними силами.
2. Пренебрежение переносом массы, вызванным градиентом температуры концентрации (эффектами Сорэ и Дюфура).
3. Газ является идеальным.
4. Теплоёмкость C_p постоянна и одинакова для всех составляющих смеси.

5. Газ представляет собой бинарную смесь, в которой протекает одна химическая реакция.

6. Химическая реакция является экзотермической.

7. Пренебрежение молекулярной диффузией, теплопроводностью и вязкостью.

8. Предэкспоненциальный коэффициент химической реакции не зависит от температуры.

9. Поток стационарен относительно системы координат, движущейся вместе с ударной волной.

10. ДВ имеет постоянную скорость и состоит из ударной волны, химически инертной по отношению к газу и волны горения. Отметим, что предположение о химической инертности ударной волны весьма грубо. Ударная волна в газе часто излучает [19]. Поэтому химическая реакция начинает идти уже не только в предварительно нагретой, но и химически активированной смеси.

11. Скорость реакции равна нулю перед ударной волной и конечна после ударной волны.

12. Вещество после ударной волны подчиняется уравнению состояния идеального газа.

Без описанных приближений нестационарные расчетные уравнения, использованные, например, в [21, 30], имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \,,$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}\mathbf{U}) + \nabla P + \nabla \cdot \hat{\tau} = 0 \,,$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot ((E+P)\mathbf{U}) + \nabla \cdot (\mathbf{U} \cdot \hat{\tau}) + \nabla \cdot (K \nabla T) = 0 \,,$$

$$\frac{\partial (\rho Y)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y \mathbf{U}) + \nabla \cdot (\rho D \nabla Y) - \rho \dot{w} = 0 \,,$$

$$\hat{\tau} = \rho \nu \left(\frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{U}) \hat{I} - (\nabla \mathbf{U}) - \nabla \mathbf{U})^{\dagger} \right)$$

$$P = \frac{\rho R T}{M} \,, \qquad E = \frac{P}{(\gamma - 1)} + \frac{\rho U^2}{2} \,,$$

$$\frac{dY}{dt} \equiv \dot{w} = -A \rho Y \exp\left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

$$\nu = \nu_0 \frac{T^n}{\rho} \,, \quad D = D_0 \frac{T^n}{\rho} \,, \quad \frac{K}{\rho C_p} = \kappa_0 \frac{T^n}{\rho}$$

$$Le = \frac{K}{\rho C_p D} = \frac{\kappa_0}{D_0} \,, \quad Pr = \frac{\rho C_p \nu}{K} = \frac{\nu_0}{\kappa_0} \,, \quad Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\nu_0}{D_0}$$

где U- вектор скорости, K - коэффициент теплопроводности, D – коэффициент диффузии, τ - член, учитывающий вязкую диссипацию, ▽ - оператор Лапласа, † - эрмитово сопряжение, ρ -плотность, T –температура. Химическая реакция представлена одностадийной реакцией Аррениуса первого порядка; Y – концентрация реагирующего вещества, A - предэкспоненциальный множитель, Q - энергия активации. Безразмерные параметры – критерии Шмидта Sc, Прандтля Pr и Льюиса Le = v/D , v − кинематическая вязкость. На Рис. 1.7 приведен рассчитанный в [21,30] переход от дефлаграционного горения к детонации при взаимодействии пламени с падающей и отраженными ударными волнами в пламени ацетилен-воздух. Последовательности горизонтальных "кадров" сверху вниз на Рис.1.7 можно сопоставить с последовательностями вертикальных шлирен-изображений справа налево на Рис. 1.6. Понятно, что условия, при которых проводили эксперимент, приведенный на Рис. 1.6, и условия расчета [21] различаются, однако нетрудно увидеть качественное согласие эксперимента с результатами численного моделирования, в котором учитываются процессы переноса тепла и вещества, в отличие от классической теории. Это согласие заключается в том, что детонация (DDT - deflagration to detonation transition, кадр 2260, Рис.1.7) возникает из локального очага дефлаграционного горения при взаимодействии пламени с отраженной ударной волной.

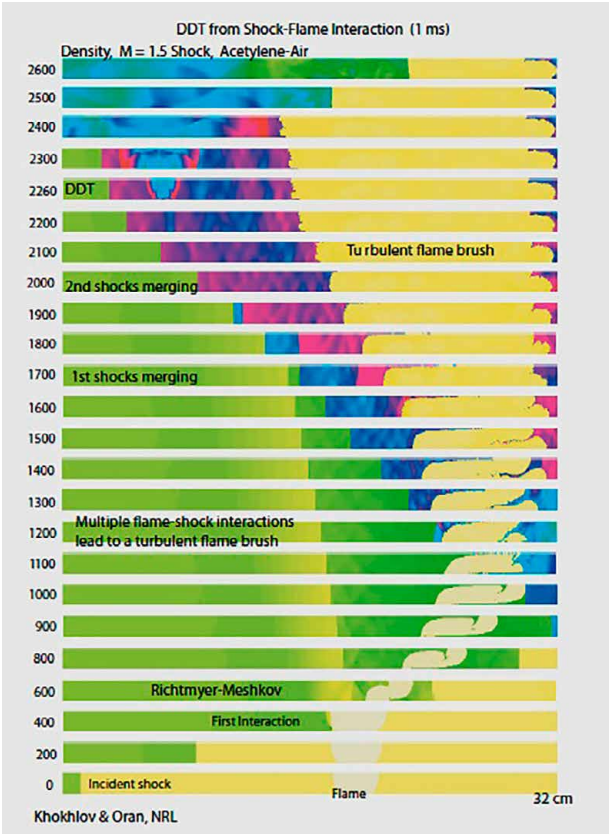


Рис.1.7. Результат расчета возникновения детонации при взаимодействии дефлаграционной волны горения с ударной волной [21].

Резюмируя, можно однако отметить, что одномерная теория Зельдовича-Неймана-Дёринга даёт удовлетворительное приближение для описания стационарной детонационной волны, несмотря на большое количество приближений, сделанных при выводе уравнений теории. Кроме того, согласно современным литературным данным по численному моделированию, пренебрежение поперечной структурой волны в одномерной модели не сказывается на величине давления на фронте ДВ по сравнению с многомерными моделями. Это означает, что одномерная теория детонации остается достаточно эффективным инструментом для анализа. Также, вывод о возможности пренебрежения поперечной структурой волны может служить аргументом для использования одномерной модели при анализе критических явлений (пределов детонации).

§ 2. Влияние физических факторов (акустического резонатора) на ускорение пламени в бедной (15%) смеси водорода с кислородом.

Как видно из проведенного выше обсуждения, закономерности перехода дефлаграционного горения в детонацию исследованы далеко не в полной мере, в частности, объём экспериментальных данных весьма неполон. Это относятся к влиянию сложной геометрии реактора, в котором протекает процесс горения, на переход дефлаграционного горения в детонацию. Очевидно, что эта проблема имеет значение при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии, например, в загроможденных помещениях.

В настоящем параграфе описаны опытные данные по влиянию физических факторов (на примере акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца) на возникновение детонационно-подобного режима (строго говоря –ускорения пламени) в бедной (15%) смеси водорода с кислородом при пониженном давлении (250-300 Торр). Состав горючей смеси был выбран ближе к нижнему пределу детонации водорода в кислороде, составляющему по разным источникам 13-15% [32-34].

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка состояла из бомбы постоянного объема, представлявшей собой кварцевый цилиндр диаметром 8 и высотой 12 см с оптическими окнами на торцах и с боковой стороны цилиндра, систем напуска газов и поджига горючей смеси. Регистрацию излучения при распространении фронта пламени осуществляли цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 1200 c^{-1}), сигнал с которой подавали на компьютер.

Объем реактора составлял 690 $см^3$ с учетом объема фланцев оптических окон и подводящих коммуникаций (87 $см^3$). В ряде опытов боковой вакуумный шлиф реактора соединяли со стеклянной трубкой длиной 30 см и диаметром 1 см, служившей в качестве акустического резонатора. Зажигание осуществляли с помощью искрового разряда (Eo = 1.5 Дж) в центре реактора, расстояние между электродами составляло ~ 0.5 мм. Эксперименты проводили с предварительно приготовленной горючей смесью 15% H_2 в кислороде при общем давлении 250 - 300 Торр. Для визуализации пламени в смесь добавляли 2.5% четыреххлористого углерода (CCl_4), который в таких количествах может считаться инертной добавкой [35].

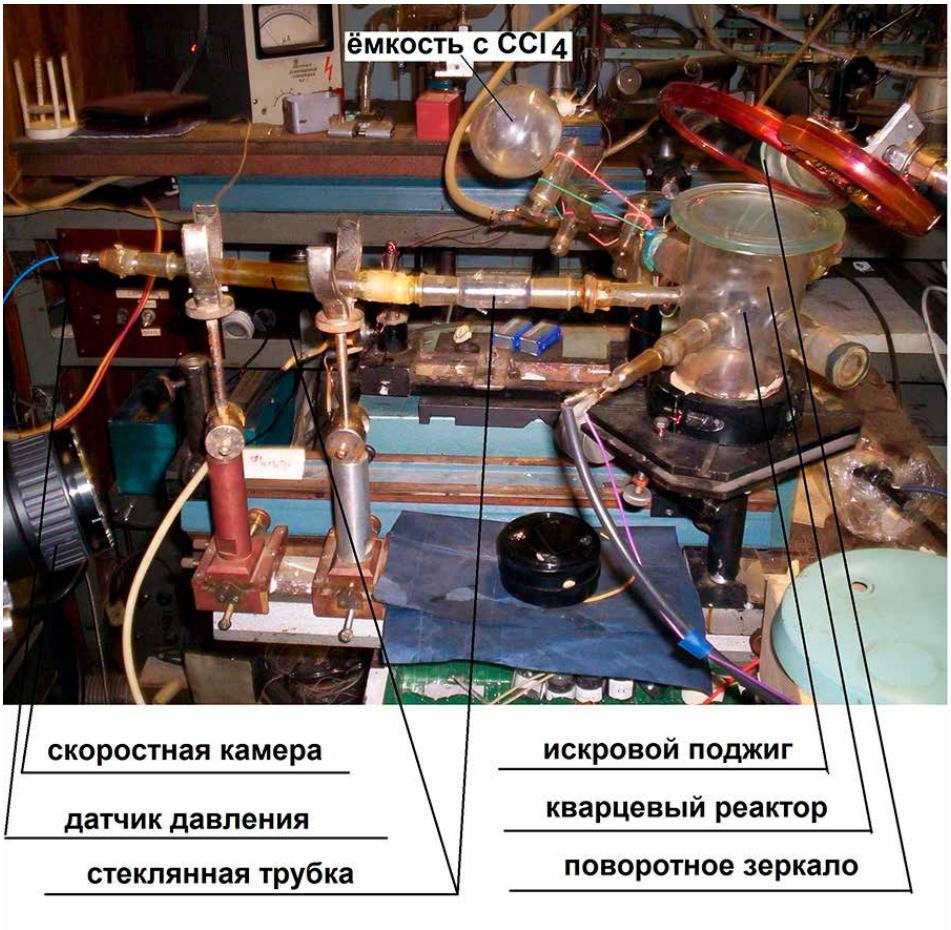


Рис.2.1. Установка для исследования ускорения пламени.

Скорость изменения давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, подключенного к торцу кварцевой трубки (Рис.2.1), сигнал с которого подавали на электронно-лучевой запоминающий осциллограф С9-16. Перед каждым опытом реактор откачивали до давления 10^{-2} Торр с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление контролировали газоразрядным манометром ВДГ-1 и вакуумметром ВИТ-2. Газы H_2, O_2, а также CCl_4 использовали марки ХЧ.

Результаты и обсуждение

На Рис.2.2 представлена типичная последовательность видеокадров при инициированном искрой горении смеси 15% H_2 с кислородом при 300 Торр.

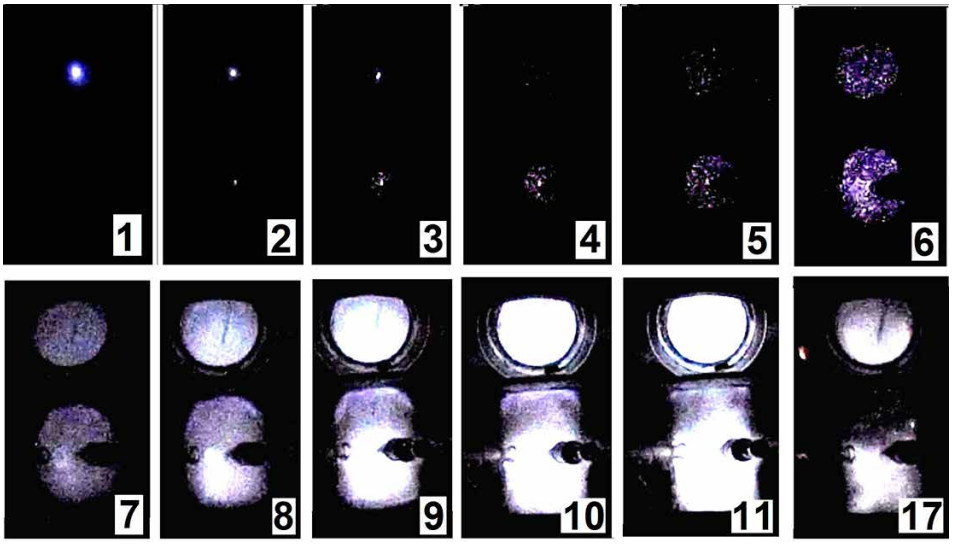


Рис.2.2. Последовательность видеокадров при инициированном искрой горении смеси 15% H_2 с кислородом при 300 Торр. 1200 кадров в секунду, начальная температура 300К. Акустический резонатор отсутствует.

Акустический резонатор отсутствует. Из рисунка видно, что при центральном инициировании в реакторе распространяется сферический фронт пламени; после достижения фронтом горения стенок пламя гаснет. На Рис. 2.3 показана зависимость скорости изменения общего давления от времени.

На Рис.2.4 представлена типичная последовательность видеокадров при инициированном искрой горении горючей смеси при 250 Торр в присутствии акустического резонатора. Из Рис.2.3 видно, что при центральном инициировании в реакторе распространяется сферический фронт пламени, при этом на 5-м кадре (4.16 мс) в резонаторе возникает волна горения, которая колеблется в резонаторе до окончания горения в кварцевом цилиндре.

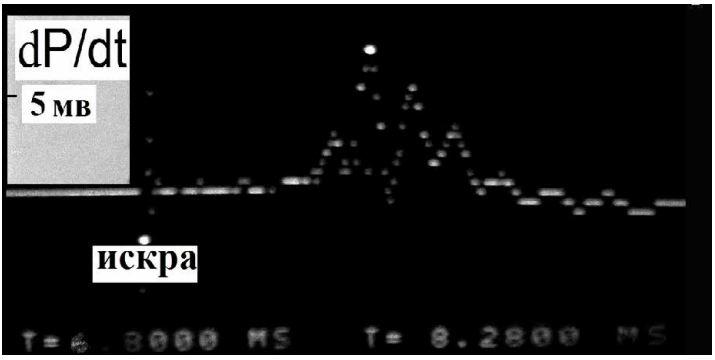


Рис. 2.3. Осциллограмма зависимости скорости изменения общего давления от времени при инициированном искрой горении смеси 15% H_2 с кислородом при 300 Торр. 1200 кадров в секунду, начальная температура 300К (Рис.2.2). Акустический резонатор отсутствует. Цифры в мс показывают промежуток времени между искровым разрядом и максимальным значением скорости изменения давления (отмечены яркими точками).

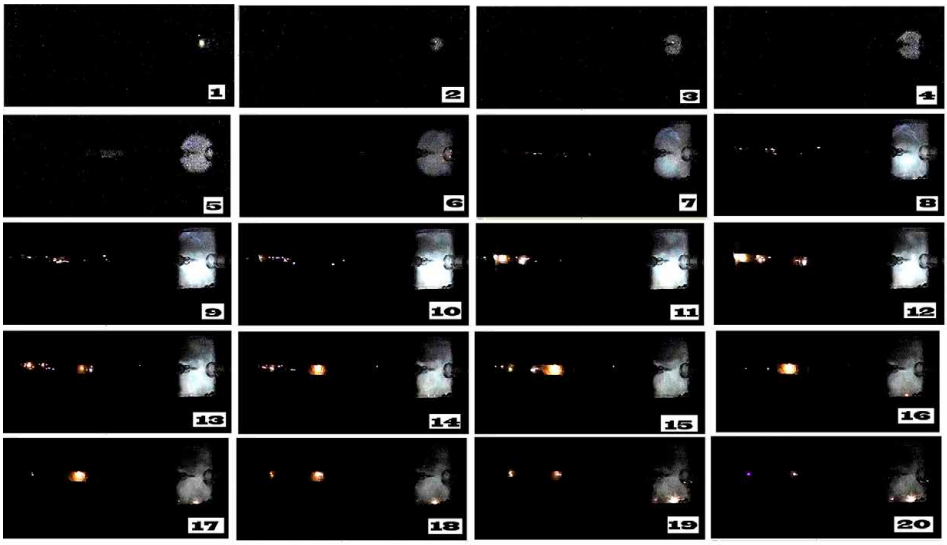


Рис.2.4. Последовательность видеокадров при инициированном искрой горении смеси 15% H_2 с кислородом при 250 Торр в присутствии акустического резонатора. 1200 кадров в секунду, начальная температура 300К. Киносъёмка проведена без поворотного зеркала.

При повышении общего давления горючей смеси в реакторе до 300 Торр в присутствии акустического резонатора сферический фронт пламени в цилиндре распространяется приблизительно с той же скоростью, как в предыдущих опытах (Рис. 2.2, 2.4) и также в течение всего процесса регистрируется осциллирующая волна горения в стеклянной трубке (Рис.2.5). Из Рис. 2.5 видно также, что на 10-м кадре в нижней части кварцевого цилиндра возникают две яркие вертикальные полосы, одна из которых ещё заметна на 11-м кадре. Эксперимент сопровождался характерным звуком, при этом реактор разрушался. Действительно, из Рис. 2.5 видно, что после 13-го кадра изображение цилиндра на видеосъёмке отсутствует (ср. с Рис.2.4, на котором цилиндрический реактор виден в течение всего времени видеосъемки). Повторение этого эксперимента в новом реакторе в условиях Рис. 2.5 также привело к разрушению реактора, что свидетельствует о воспроизводимости полученного результата [36].

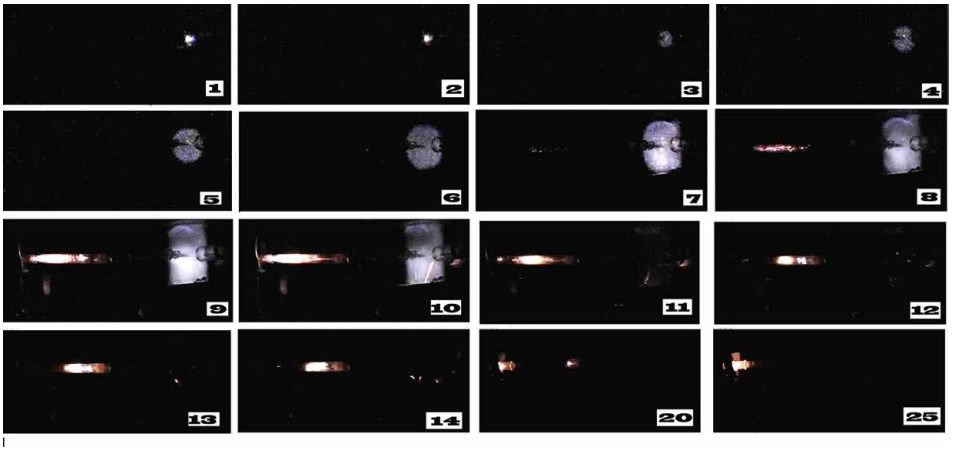


Рис. 2.5. Последовательность видеокадров при инициированном искрой горении смеси 15% H_2 с кислородом при 300 Торр в присутствии акустического резонатора. 1200 кадров в секунду, начальная температура 300К. Киносъёмка проведена без поворотного зеркала.

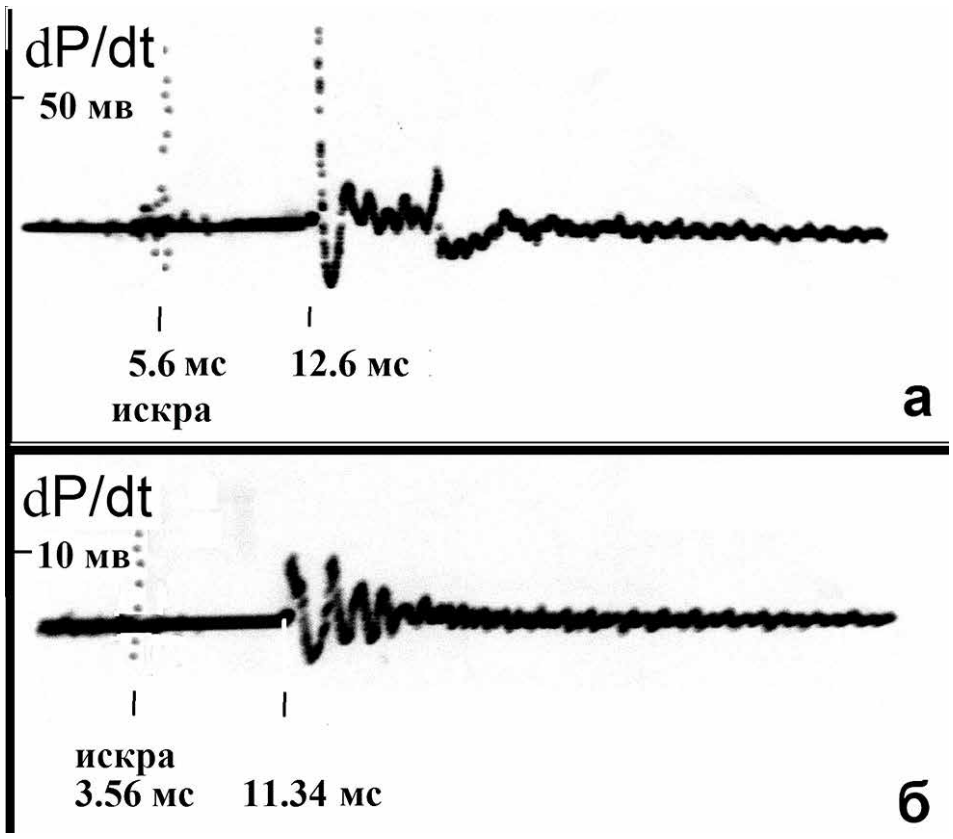


Рис.2.6. Осциллограмма зависимости скорости изменения общего давления от времени при инициированном искрой горении смеси 15% H_2 с кислородом при а) 300 Торр и б) 250 Торр в присутствии акустического резонатора. 1200 кадров в секунду, начальная температура 300К.

На Рис. 2.6 приведены осциллограммы зависимости скорости изменения общего давления от времени для условий Рис. 2.5, на котором наблюдается детонационно-подобный режим (Рис. 2.6а) и для условий Рис. 2.4, на котором наблюдается дефлаграционное горение (Рис. 2.6б). Поскольку различие между процессами а) и б) фиксировалось только по разрушающей способности волны горения, то можно строго говорить только о возникновении ускорения пламени (или детонационно-подобного режима) при центральном искровом инициировании смеси 15% $H_2 + O_2$ при 300 Торр в присутствии акустического резонатора, причем в отсутствие резонатора наблюдается дефлаграционное горение. Обратим внимание читателя на тот факт, что и в присутствии акустического резонатора при 300 Торр имеет место дефлаграционное горение, и только на некоторой стадии горения взаимодействие сферического фронта пламени с пламенем в акустическом резонаторе обеспечивает режим горения, который приводит к разрушению реактора. Наблюдаемое явление сопоставимо с результатами расчета взаимодействия ударной волны с фронтом дозвукового горения, приведёнными на Рис. 7 § 1 [30].

Резюмируем полученные результаты.

Экспериментально показано, что наличие в цилиндрическом реакторе акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца может обеспечить существенное ускорение пламени бедной (15%) смеси водорода с кислородом, состав которой близок к нижнему пределу детонации водорода в кислороде при пониженном давлении (300 Торр). Этот результат важен при решении вопросов взрывобезопасности в водородной энергетике и для объемов сложной геометрии.

§3. Влияние химически активных добавок на скорость стационарной детонационной волны и предел детонации в богатых смесях на примере реакции окисления водорода.

Подавление газовой детонации, возникающей при взрывах горючих смесей, представляет собой важную задачу при эксплуатации промышленных объектов. Физические методы подавления детонации (сетки, сопла и т.д.) являются, как правило, неэффективными [37-39]. Однако, подавляющее большинство работ в области расчетов характеристик ДВ и пределов детонации посвящено физическим аспектам распространения ДВ (например, [22, 40]), кинетика же химической реакции представляется простым законом Аррениуса, что для разветвленно-цепного процесса (РЦП) в присутствии, например, малой активной добавки, не всегда приемлемо [41]. Действительно, в [41] впервые установлена сильная зависимость пределов детонации гремучей смеси ($2H_2 + O_2$) от содержания малого количества (до 3%) активной химической добавки, при этом наиболее эффективными присадками (ингибиторами) оказались изопропен изо-C_3H_6 и изобутен (изо-C_4H_8). Очевидно, что описание этого явления требует или формального подбора приемлемого значения эффективной энергии активации в модели, учитывающей только одну химическую реакцию, или анализа химического механизма ингибирования. Последнее однозначно указывает на необходимость знания и учёта детальной кинетики реакции горения в присутствии активных добавок, по крайней мере, вблизи пределов детонации.

Как указано в §1, рассмотрение системы уравнений Навье-Стокса при описании течения среды с учётом уравнений химической кинетики в случае сверхзвукового горения сталкивается с рядом трудностей. К ним относятся упомянутые выше математические (отсутствие теорем единственности) и физико-химические (отсутствие информации о детальном кинетическом механизме и константах скорости элементарных реакций) трудности, которые к настоящему времени до конца не преодолены и неясно, удастся ли их в принципе преодолеть. Однако, практическая важность предотвращения детонации, в том числе химическими методами требует разработки хотя бы упрощенных моделей, которые позволят давать рекомендации по решению проблем взрывобезопасности.

Известно, что фреоны также используются в качестве ингибиторов горения водорода. Однако, их эффективность существенно ниже как в случае ингибирования воспламенения [38], так и детонации. В [42] показано, что добавки $C_2F_4Br_2$ в количествах ~ 30% понижают детонационную способность стехиометрической смеси водорода с воздухом, однако, как указано в [42], содержание добавки слишком велико, чтобы можно было говорить о чисто химической природе ингибирования.

В [43] приведено описание пределов детонации на основе одномерной теории Зельдовича-Неймана-Деринга на примере водородсодержащих смесей с использованием детальной кинетической схемы окисления водорода. Однако, численный расчет с учетом большого количества элементарных реакций не дал возможности выявить определяющую роль химических факторов. Например, в [43] указано на важную роль реакции тримолеку-

лярного обрыва цепей H + O_2 + M, но при этом для M=Ar, He, N_2 приняты одинаковые константы скорости, что не соответствует действительности [44]. Отсюда авторы [43] сделали вывод, что основной эффект в сужении пределов детонации при разбавлении горючих смесей азотом связан с меньшим отношением теплоемкостей N_2 по сравнению с Ar и He, химические же особенности механизма, определяющие распространение ДВ, остались при этом незатронутыми.

Целью настоящего параграфа является выявление основных факторов, обуславливающих возникновение предела детонации в присутствии ингибитора на основе теории цепных процессов и теории детонации Зельдовича-Неймана-Деринга с тепловыми потерями.

Результаты и обсуждение

Поскольку одномерная картина становится неустойчивой и заменяется спиновой детонацией вблизи предела, то одномерная теория предела представляет в основном теоретический интерес как внутренне непротиворечивый способ расчета возможности детонации [9]. Так как на опыте [38,39] наблюдается отчетливый предел по концентрации ингибитора, необходимо изначально рассматривать распространение ДВ с потерями. В настоящей работе рассмотрено одномерное распространение ДВ с тепловыми потерями, при этом кинетика химической реакции описана модельной схемой окисления водорода, согласно [45]. Укажем, что благодаря аналогии Рейнольдса подобное рассмотрение имеет только качественный смысл [9]. Мы будем следовать логике изложения этого вопроса в [9], сохраняя при этом обозначения, принятые в [9]. Уравнения газовой динамики при учете тепловых потерь, как указано в §1, записываются в следующем виде:

$$D/_{v_0} = \frac{D-w}{v};\ p - p_0 = -\frac{D^2(v-v_0)}{v_0^2};\ H' - H_0 + \frac{(p-p_0)(v_0+v)}{2} = -\int L dx \quad (3.1)$$

где v - объем единицы массы, D - w - скорость ДВ в системе координат, связанной с лидирующим фронтом ДВ (D – скорость детонации, w – скорость молекул прореагировавшего вещества), p - давление, H' - энтальпия за фронтом ДВ, L - функция, описывающая тепловые потери, x - координата, индекс ‘o’ характеризует начальное состояние. Отметим, что при рассмотрении тепловых потерь p и v связаны линейной зависимостью, что значительно упрощает анализ. Выделяя в энтальпии химическую часть $H' = k/(k-1)v + \beta Q$ где β – доля непрореагировавших молекул окислителя), считая k = Cp/C_V одинаковым позади и впереди фронта, пренебрегая зависимостью теплоемкости от температуры и начальным давлением po, получим следующее выражение (ур-ие (14.19) из [9]):

$$R\left(dT'(x)/dx\right) = \frac{Q(k-1)(v_0-2v(x))(\psi - L/Q)}{k(v1-v(x))} \quad (3.2)$$

здесь v1 = k/(k+1)/vo, T′(x) - температура, R - газовая постоянная, ψ = dβ/dx - скорость химической реакции, взятая с обратным знаком, которая

в классическом рассмотрении [9] описывается аррениусовой зависимостью $\psi = A_e^{-\frac{E}{RT}}$. Полагая начало отсчета непосредственно за фронтом ударной волны, примем для этой точки соответствующие начальные значения $v = (k-1)/(k+1)v_0$ и β=1 и исследуем поведение T′(x) вблизи фронта, положив $v = (k-1)/(k+1)v_0$.

Вычислим скорость химической реакции, которая представляет собой РЦП и поэтому, как указано выше, не описывается законом Аррениуса. На основании простейшего механизма окисления водорода [45], учитывая тримолекулярный обрыв цепей и обрыв на ингибиторе и пренебрегая скоростью зарождения цепей, получаем:

$$dn(t)/dt = n(t)(2k_2\,[O_2(t)][O_{2o}] - k_6\,[O_2(t)][O_{2o}]\,M - k_1\,[In])$$

$$dO_2(t)/dt = -k2n(t)[O_2(t)].[O_{2o}] - k_6\,[O_2(t)][O_{2o}]\,M$$

где $n(t)$, $O_2(t)$ - концентрации атомов H и молекул O_2, отнесенные к начальной концентрации молекулярного кислорода $[O_2]_0$, [In] - концентрация ингибитора той же размерности что и $[O_2]_0$, k_1, k_2, k_6 - константы скорости элементарных реакций атомов H с химически активной добавкой - ингибитором, молекулярным кислородом и тримолекулярного обрыва цепей соответственно, M – общее давление. Расходованием ингибитора пренебрежем. Поделим первое уравнение на второе с целью исключения t, и обозначим (по определению) $O_2(t) = \beta$. В дальнейшем будем рассматривать поведение всех параметров только вблизи фронта ударной волны, где прореагировала малая доля вещества. Поэтому проинтегрируем результат с учетом n(β] = 1) = 0 при постоянной температуре в узкой зоне вблизи фронта:

$$n(\beta) = (1-\beta)(2k_2 - k_6M)/(k_2 + k_6M) + k_1[In]\,ln(\beta)/((k_2 + k_6M)\,[O_{2o}]) \quad (3.3)$$

Такое приближение является сравнительно грубым, поскольку не учитывает квадратичный обрыв реакционных цепей [46]. Однако, как будет показано ниже, это приближение позволяет качественно учесть разветвленно-цепной характер реакции горения и установить возможность ингибирования детонационной волны активной химической добавкой.

Запишем скорость расходования O_2 как $W = -k_2\beta[O_{2o}]\,n(\beta)$ и используем (3.3); поделив обе части равенства на c, где $c = D - \frac{w}{}$ – скорость звука в продуктах реакции [9], выделяя k_0 в $k_2 = k_0 e^{-E/RT}$ (температурной зависимостью константы скорости ингибирования пренебрегаем, поскольку энергии активации взаимодействия атомов H, например, с фреонами или углеводородами << E, см.ниже) переходим к безразмерной координате, полагая $\ln(\beta) \approx -\beta^{-1/3}$, и, обозначив $[O_{2o}] = P$ получаем:

$$W = -\frac{\beta(2(1-\beta)Pk_0\,e^{-\frac{E}{RT}} - k_1[In]/\beta^{1/3} - k_6MP(1-\beta))}{c\,(1 + k_6M/k_0\,e^{-\frac{E}{RT}})} \quad (3.4)$$

Нетрудно оценить, что при T > 1500K величина $k_6 M / k_0 e^{-\frac{E}{RT}} << 1$, используя, например, k_2 и k_6 из [45]. Кроме того, при высоких температурах радикалы HO_2, возникающие в реакции тримолекулярного обрыва цепей, уже не являются малоактивными, поскольку протекает реакция $H + HO_2 \rightarrow 2\,OH$ [45].

Подставим (4.4) в (4.2) и используем разложение 1/(1+x) ≈ 1-x для малых x в знаменателе. Положим также $k_6M / k_0 = \gamma$,

$$\Omega = -\beta(2(1-\beta)Pk_0 e^{-\frac{E}{RT}} - k_1[In]/\beta^{1/3} - k_6 MP(1-\beta))$$

$$R\frac{dT'(x)}{dx} = \frac{Q(k-1)(v_0 - 2(k-1)v_0/(k+1))\Omega/c(1-\gamma/e^{-\frac{E}{RT}}) - Lc/(k_0 P)/Q)}{(kv_0/(k+1) - (k-1)v_0/(k+1))} \quad (3.5)$$

Поведение функции W также рассматриваем вблизи фронта ударной волны. Наиболее быстро изменяется множитель $e^{-\frac{E}{RT'(x)}}$. Он изменяется на порядок величины, когда T′(x) возрастает на малую долю по сравнению с T_0, определенной для самого фронта волны. Поэтому изменение экспоненциальной функции можно описать с помощью разложения в ряд показателя степени, заменяя

$$E/(RT'(x)) = E/(RT_0) - E((T'(x)) - T_0)/(RT_0^2) \quad (3.6)$$

Сделаем в (3.5) эту замену переменных, положив T′(x) -T_o = T(x), δ = β(1−β),

α = $k^{-1}(k - 1)(3 - k)$ и fo = $e^{(-E/RTo)}$:

$$R\frac{dT'(x)}{dx} = \alpha(Pk_0/c)((2fo\,Q\delta e^{\frac{ET(x)}{RT_0^2}} - \beta^{\frac{2}{3}}Qk_1[In]/(k_0P) - k_6\delta QM/k_0(1-\frac{\gamma}{e^{-\frac{E}{RT}}}) - Lc/(k_0P)) \quad (3.7)$$

Уравнение интегрируется заменой переменных $T(x) = ln(t(x))R/ET_0^2$. Из уравнения (3.7) видно, что единственным отличием от классического рассмотрения [9], является возникновение в (3.7) нового слагаемого $-\beta^{2/3}Qk_1[In]/(k_0P) - k_6\delta QM/k_0)(1-\gamma/e^{-\frac{E}{RT}})$, ответственного за химические потери, наряду с тепловыми потерями L. Это означает, что если при классическом рассмотрении изменение температуры вблизи фронта пропорционально разности $Ae^{-E/RT} - L/Q$, то при учете разветвленно-цепного характера горения это изменение пропорционально $\varphi - Lc/(k_0P)/Q$, где φ - фактор разветвления, представляющий собой величину, пропорциональную разности скоростей разветвления и обрыва цепей.

Поясним содержание введенного нами понятия химических потерь. Очевидно, что гибель активного центра (атома H) на молекуле ингибитора не приведет к осуществлению звена реакционной цепи и выделению энергии, соответствующей брутто тепловому эффекту Q. Таким образом, гибель атома H на ингибиторе приблизительно соответствует потере энергии (Q), которая бы выделилась, если бы разветвление осуществилось. Поэтому

качественно процесс гибели активного центра (атома Н) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики горения, что и тепловые потери (см. Главу 1 Раздел I).

Обозначим сумму тепловых и химических потерь $H = \beta^{2/3} Q k_1 \frac{[In]}{k_0 P} + \frac{k_6 \delta M Q}{k_0} + \frac{Lc}{k_0 P}$, $\eta = 2 fo Q \beta$ и проинтегрируем с учетом t(0) = 1

$$t(x) = -\frac{(-H - 2\eta\gamma + (2\eta\gamma - H)}{4\eta} \tanh\left(\left(\frac{x\alpha E(-2\eta\gamma + H)}{2T_0^2 R^2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) ln \frac{2\eta(1-\gamma)}{H - 2\eta}\right)$$

После упрощения учтем, что $\gamma << 1$, при этом получаем решение в виде:

$$e^{(ET(x)/RT_0^2)} = \frac{H}{4\, fo Q\delta (2 fo Q\delta / H - (2 fo Q\delta / H - 1)\, e^{\xi})}, \text{ где}$$

$$\xi = EHk_0 P(k^2 - 4k + 3)x/(cT_0^2 R^2 k) \qquad (4.8)$$

Согласно [9] для того, чтобы мог осуществиться детонационный режим, во всяком случае должно выполняться неравенство (скорость потерь должна быть меньше скорости тепловыделения):

$$H/(2Q\delta fo) < 1 \text{ или } \beta^{\frac{2}{3}} Q k_1 [In]/(k_0 P) + k_6 \delta Q M/k_0 + Lc/(k_0 P))/2Q\delta fo^{-1} < 1 \qquad (4.9)$$

Отметим, что учет разветвленно-цепного характера горения (в пренебрежении квадратичным обрывом цепей) позволяет в случае $Lc/(k_0 P) << \beta^{\frac{2}{3}} Q k_1 [In]/(k_0 P) + k_6 \delta Q M/k_0$ получить из (4.9) выражение, представляющее собой условие цепного самовоспламенения [45,47] :

$$2\delta\, k_0\, e^{-E/RT_0} P \;>\; \beta^{\frac{2}{3}} Q k_1 [In] \;+\; k_6 \delta M P$$

Систему уравнений (3.1) легко преобразовать к следующему соотношению [9]:

$$h(v1, D) \;=\; Q(1 - \beta_{00}) - \int_0^{x1} H(x)dx \qquad (3.10)$$

где $h(v1, D) \;=\; D^2/2(k^2 - 1)$функция, описывающая детонацию без потерь [9], H(x) представляет собой сумму химических и тепловых потерь, при этом в точке x1 $v(x) = v1$ тепловыделение равно теплоотводу, β_{oo} – доля непрореагировавшего O_2 в точке касания адиабаты Гюгонио и прямой Михельсона. В этой точке одновременное равенство нулю числителя и знаменателя уравнения (3.2) обеспечивает существование режима детонации. Таким образом (при температуре Too, соответствующей точке касания) :

$$\psi = L/Q \text{ или } \beta(1-\beta)(2e^{-\frac{E}{RTоо}} - \beta^{\frac{2}{3}} k_1 [In]/(k_0 P(1-\beta)) - k_6 M/k_0) = Lc/(k_0 P))/Q \qquad (3.11)$$

Будем считать, что в этой точке ингибитор уже израсходовался, тогда

$$Lc/(2Q f_0 k_0 P) = \beta_{00}(1 - \beta_{00}) \qquad (3.12)$$

Из (3.9) следует, что ½ $L/(Qf_0)$ <1.

Запишем тождество: $½L/(Qf_{00}) = ½\ L/(Qf_0)f_0/f_{00}$:

$$\frac{L}{2Qf_{oo}} = \frac{Le^{-\frac{E}{RTo}}}{2Qf_0e^{-\frac{E}{RToo}}} \qquad (3.13)$$

Отсюда с учетом (3.11) и установленного в [9] факта что fo/foo<< 1 получаем ½ L/(Qfoo)<< 1 и, наконец, β_{oo} << 1. Это означает, что в (3.12) β_{oo} можно пренебречь.

Оценим величину ∫H(x)dx. Из (3.8) очевидно, что :

$2f_0\delta\ Q/H - (2f_0\delta Q/H - 1)e^{\alpha} < 1$ тогда $(1 - H/(2f_0\delta\ Q))e^{\alpha}$ и $\alpha < -ln(1 - H/(2f_0\delta\ Q))$

Если H/(2Qδ fo) не слишком близко к 1, воспользуемся разложением в ряд:

$$\alpha < H/(2Q\delta\ fo) \qquad (3.14)$$

Далее используем выражение для α из (3.8) и выразим из него x, а затем вместо α подставим его оценочную верхнюю границу из (3.14) и fo = $e^{(-E/RTo)}$:

$$x = \frac{T_0^2R^2\ k\ c\ e^{\frac{E}{RTo}}}{2\delta k_0PQE(k-1)(3-k)} \qquad (3.15)$$

Положим ∫ H(x)dx ≈ H x, а значение x возьмем из (3.15). Это оценочное значение

∫ H(x)dx подставим в (10) и учтем при этом, что β_{oo} << 1, 3 - k ~ 2, k/(k+1) = Cp/R,

δ ~ δ_{max} ~ $\beta^{2/3}$ ~ ¼ Преобразованное уравнение (3.10) принимает вид:

$$\frac{D^2}{2(k^2-1)} = Q - \frac{2\ CpcRT_0^2(Q\ k_1[In]/(4\ k_0P) + k_6\ MQ/4k_0 + Lc/(k_0P))\ e^{E/RTo}}{Q.E\ k_0P} \qquad (3.16)$$

Важным следствием из (3.16) является то, что при k_6 = 0 и [In] = 0 получается классическое уравнение для детонации с тепловыми потерями (см. ур-ие 14.24 [9]), при этом слабо зависящие от температуры реакции тримолекулярного обрыва и обрыва цепей на ингибиторе представляют собой химические потери. Как указано выше, гибель активного центра на молекуле ингибитора не приведет к осуществлению звена реакционной цепи и выделению энергии, соответствующей брутто тепловому эффекту Q. Таким образом, гибель атома H на ингибиторе приблизительно соответствует потере энергии (Q), которая бы выделилась, если бы разветвление

осуществилось. Поэтому качественно процесс гибели активного центра на молекуле ингибитора является по существу эквивалентом тепловых потерь (см. Главу 1 Раздел I).

Представляет интерес выяснить, могут ли только химические потери обеспечить возникновение предела детонации, т.е. является ли наличие только тепловых потерь (и соответственно потерь на трение) необходимым условием появления предела. Учтем в (3.16) что на фронте ударной волны в пренебрежении начальной температурой $T_0 = D^2(1-(k-1)^2/(k+1)^2)/C_p$ [9], $h(v1,D_o)=\frac{D_o^2}{2(k^2-1)}$. и проведем замену $\mu = 2EC_p/(R(1-(k-1)^2/(k+1)^2)), g_1 = 4(k^2-1)C_p cRT_o^2/(EQk_0P)$:

$$D^2 - D_o^2 = -g_1(Qk_1[In]/(4k_0P) + k_6M/4(k_0P) + Lc/(k_0P))e^{\mu/D^2} \quad (3.17)$$

Опять разложим в ряд показатель экспоненты:

$$exp\left(\frac{\mu}{D^2}\right) = exp\left(\frac{\mu}{D_o^2}\right) exp\left(-\frac{(D^2-D_o^2)\mu}{D_o^4}\right):$$

$$\frac{(D^2-D_o^2)\mu}{D_0^4} = -\frac{g_1(Qk_1[In]/(4k_0P)+k_6M/4k_0+Lc/(k_0P))\mu e^{\mu/D^2}\, e^{-(D^2-D_0^2)\mu/D_0^4}}{D_0^4} \quad (3.18)$$

Обозначим

$$s = -\frac{(D^2-D_o^2)\mu}{D_o^4},\ g_2 = g_1(Qk_1[In]/(k_0P) + k_6M/4k_0 + Lc/(k_0P))\mu\, exp(\mu/D_o^2)/D_o^4$$

и приведем (3.18) к виду:

$$s = g_2 e^s \quad (3.19)$$

Легко видеть, что когда g_2=0, то D = D_o (D_o - скорость детонации без потерь). Дифференцируем (3.19) по g_2:

$$ds/dg_2 = e^s/(1-s) \quad (3.20)$$

Из (3.20) видно, что $s < 1$, поскольку при s=1 $\frac{ds}{dg_2} = \infty$. Видно также, что стационарный режим детонации возможен не при всех значениях g_2: начиная с некоторой величины потерь детонация невозможна. При максимальном значении s = 1 (см. [9])

$$D^2 = D_o^2 - D_o^4/\mu\,, D^2 \sim D_o^2(1-RT/E), D \sim D_o\,(1-RT/2E) \quad (3.21)$$

Теперь положим M = 0. Все сказанное выше справедливо и для этого случая: при некотором значении g_2 детонация невозможна. Таким образом, показано, что предел детонации может возникать только при наличии химических потерь.

Проиллюстрируем сказанное. Положим в (3.18) L = 0, [In]/P = Xo, подставим g_1:

$$(D^2 - D_o^2) = \frac{½(k^2-1)cC_pRT_0^2\,(Qk_1\,Xo/4k_0 + k_6M/4k_0)^2\mu e^{\mu/D_0^2}\, e^{-(D^2-D_0^2)\mu/D_0^4}}{(EQk_0P)(½\varepsilon exp(-\mu/D_0^2)e^{\mu/D_0^2}\, e^{-(D^2-D_0^2)\mu/D_0^4})\,\gamma Q\delta\, -Qk_1\,Xo/4k_0 - k_6MQ/4k_0)} \quad (3.22)$$

Используем определение μ (см.(3.17)). Будем пользоваться величинами для смеси 45%H_2 + воздух Do=2110 м/с [48], γ = 0.01, c= 10^5 см/с [49], Cp = 4R/m (m - средний молекулярный вес смеси 45%H_2 + воздух), R = 8.3.10^7 эрг/(моль.град), E=22400.10^7 эрг/моль [45], k=3/2, k_1=5.7.10^{-11} см^3/(молек.с) (для пропилена [50]), k_0 = 4.10^{-11} см^3/(молек.с) [51], k_6 = 6.47.10^{15}.$(T/298)^{-0.8}$ см^3/моль^2.с [51]. Начальную температуру To на фронте ингибированной детонационной волны приняли 2000К.

Численно решали трансцендентное уравнение относительно D, которое получали после подстановки численных значений параметров в (3.22).

Положительные ветви решения для трех значений параметра β представлены на Рис.3.1б, на Рис. 3.1 а представлены экспериментальные значения.

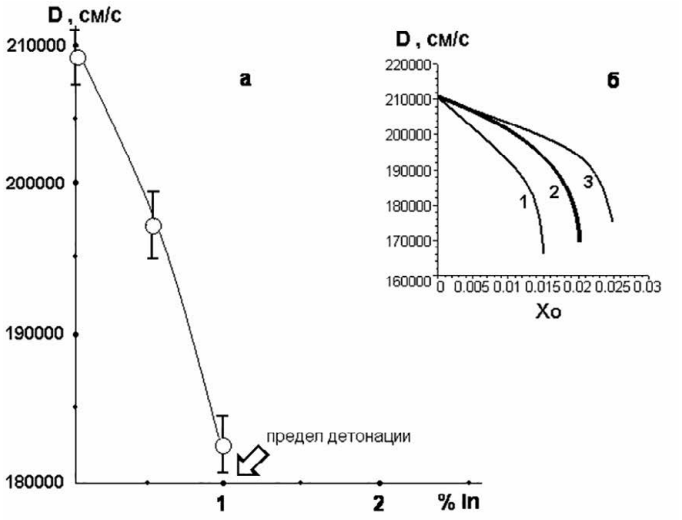


Рис.3.1. Зависимость скорости детонации от содержания ингибитора:
а – эксперимент [3], б - расчет по уравнению (3.22) для смеси 45%H_2 + воздух
1 – $\beta^{2/3}$ = 1/3, 2 - $\beta^{2/3}$ = 1/4 , 3 - $\beta^{2/3}$ = 1/5.

Следовательно, имеется качественное согласие между теорией и экспериментом, позволяющее описать как существование режимов с D < D_o так и наличие предела детонации, при этом скорость фронта горения вблизи предела в согласии с экспериментом является сверхзвуковой. Таким образом, показано, что для существования предела детонации важную роль играют химические потери, обусловленные конкуренцией реакций разветвления и гибели активных центров в механизме РЦП. Дополнительные потери должен обеспечить учет квадратичного обрыва цепей [6], который невозможно осуществить при аналитическом рассмотрении, проведенном в настоящей работе. В работе [52] поставленная в настоящем параграфе задача решалась не аналитически, а с использованием численного моделирования. Следует отметить, что результаты и выводы этой работы полностью совпали с результатами, полученными в настоящем параграфе.

На Рис.3.2а приведена экспериментальная зависимость верхнего концентрационного предела детонации от содержания ингибитора [39].

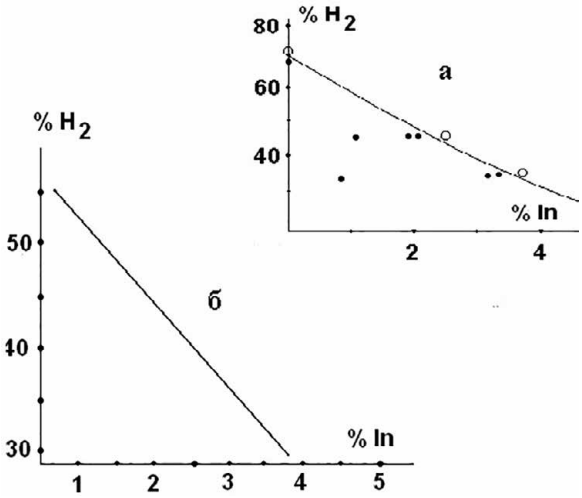


Рис.3.2. Зависимость верхнего концентрационного предела детонации от содержания химически активной добавки - ингибитора.

а) –эксперимент [3], жирные точки – детонация есть, пустые точки – детонации нет.

б) –качественный расчет по уравнению (3.22) для смеси 45%H_2 + воздух ; $\beta^{2/3} = 1/4$ слева от кривой детонация есть, справа – детонации нет.

Представляет интерес установить, можно ли на основе развиваемого подхода, основанного на теории детонации [9] и теории цепных процессов [45] интерпретировать результаты [39]. Для этого по уравнению (3.22) рассчитывали предел детонации (аналогично Рис.3.1), для различных соотношений H_2/воздух в области богатых смесей с учетом изменения среднего молекулярного веса горючей смеси m. Учет изменения D_{oo} осуществляли из данных Fig.1a [48], на котором приведена зависимость D_{oo} от θ (θ - equivalence ratio: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$) для смесей H_2 – воздух. Результаты для β = 1/4 приведены на Рис 3.2б. Из сравнения Рис. 3.2а и 3.2б видно, что расчетная зависимость качественно такая же, как и в эксперименте.

Обратим дополнительно внимание на то, что в силу качественного характера проведенного рассмотрения количественное сопоставление приведенных в работе расчетов и опытных данных не может быть вполне корректным. Однако расчёт, проведенный в [52], учитывающий более полный механизм реакции, приводит к тем же качественным выводам.

Проведенные выше рассуждения можно качественно распространить на промотирование детонации малыми добавками вещества, увеличивающего скорость разветвления. Как видно из (3.17), химические потери определяются величиной $(Qk_1[In]/(4k_0P) + k_6M/4k_0P)$ в знаменателе которой находится скорость разветвления. Очевидно, что увеличение скорости разветвления за счет, например, реакций с участием активной добавки, может привести в определенной области составов горючих смесей, содержащих такую добавку, к уменьшению химических потерь и, соответственно, увеличению скорости ДВ, т.е. промотированию детонации,

например, расширению пределов детонации. Приведенные рассуждения носят только качественный характер. Отметим в заключение, что расчет скоростей детонации на основе рассмотрения полного кинетического механизма окисления водорода с учетом конкуренции реакций разветвления и обрыва реакционных цепей в присутствии добавок углеводородов может дать дополнительную информацию о механизме разветвления цепей в реакциях РЦ окисления углеводородов.

Резюмируем коротко результаты, полученные в настоящем параграфе. На основе теории детонации Зельдовича-Неймана-Деринга с тепловыми потерями и теории цепных процессов на примере реакции окисления смесей, богатых водородом, в присутствии ингибитора установлено, что учет реакций ингибирования, а также тримолекулярного обрыва цепей обуславливает возникновение химических потерь в дополнение к тепловым потерям. Показано, что процесс гибели активного центра (атома Н) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и тепловые потери. Показано, что наличие только химических потерь может обеспечить существование концентрационного предела детонации, при этом скорость волны горения вблизи предела является сверхзвуковой. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по ингибированию развившейся детонационной волны в смесях H_2 - воздух в присутствии добавок пропан-бутановой смеси (0.5 – 4%) при давлении 1 атм, а также с результатами численного моделирования.

§4. Влияние химически активных добавок на скорость стационарной детонационной волны и пределы детонации в бедных горючим смесях на примере реакции окисления водорода.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	скорость детонации, см/с;
D_o	скорость детонации без потерь, см/с;
E	энергия активации, эрг/моль;
f, g	факторы разветвления и обрыва цепей;
H	сумма тепловых и “химических” потерь,
H′	энтальпия за фронтом детонационной волны, эрг/моль;
$k = C_p/C_V$	где C_p/C_V теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно;
k_i	константы скоростей элементарных реакций, $см^3/с$;
M	общее давление, $см^{-3}$;
p	общее давление реакционной смеси, $дин/см^2$;
Q	тепловой эффект, эрг/моль;
q_1	тепловой эффект реакции $2H_2 + O_2$, эрг/моль;
q_2	тепловой эффект реакции окисления углеводорода, эрг/моль;
$[O_2]_o$	начальная концентрация окислителя, $см^{-3}$;
R	газовая постоянная, эрг/(моль.град);
T	температура, ^oK;
T′(x)	температура вблизи фронта детонационной волны;
t	время, с;
w	скорость молекул прореагировавшего вещества, см/с;
v	объем единицы массы, $см^3/г$;
x	безразмерная координата;
	$\alpha = k^{-1}(k - 1)(3 - k)$,
β	доля непрореагировавших молекул окислителя,;
	$\gamma = k_6 p/k_0$,
	$\delta = \beta(1-\beta)$,
Ω	$=q_1 (1+q_2k' [RH]/k_2\beta[O_2o]q_1)$ – тепловой эффект брутто реакции, эрг/моль;
ψ	скорость химической реакции, молек/с;
θ	доля горючего в смеси с воздухом: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$,

ИНДЕКСЫ

‘o’	индекс, характеризующий начальное состояние;
i = 0 – 6	номер элементарной реакции

То, что воспламенение и горение смесей водорода и углеводородов с воздухом протекает по разветвленно-цепному механизму [53, 54] существенно осложняет теоретическое описание сверхзвукового горения, как указано в § 1, 3. Сказанное означает, что приближение, учитывающее только одну химическую реакцию, имеет только качественный характер, поэтому в настоящее время интенсивно развиваются расчетные методики, в которых используются простейшие кинетические схемы процесса горения, позволяющие описать наличие нижнего и верхнего пределов воспламенения по давлению, например, [55]. В работе [55] авторы при моделировании детонации водорода предложили кинетическую схему, которая описывает все три предела цепного окисления водорода. Опишем эту работу более детально и приведём основные уравнения, которые использовались в [55] при численном моделировании. В схему включили четыре элементарные реакции: инициирование цепей, разветвление цепей и две реакции обрыва цепей, одна из которых протекает на стенке, а другая - в объеме, скорости которых составляют соответственно r_I , r_B , r_W и r_G.

R → X (инициирование цепей)

X + R → P + 2X (разветвление цепей)

X → P (гибель активных центров на стенке)

X + M + M → P + 2M (гибель активных центров в объёме),

где исходный реагент обозначен как R, активные радикалы - X, продукт реакции - P, третье тело - M. Мольные доли составляют λ_1 для исходного реагента и λ_2 для активных центров. Структура потока невязкой реагирующей среды в [55] описана уравнениями Эйлера (Рис. 4.1). Расчеты показали, что ячейки детонации становятся нерегулярными, если свойства газа после ударной волны (температура, давление) близки к пределу воспламенения газа. Количественное сопоставление с экспериментальными данными не проводили, поскольку сама кинетическая схема не конкретизирована.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}\mathbf{u} + p) = 0$$

$$\frac{\partial (\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e \mathbf{u} + p\mathbf{u}) = 0$$

$$\frac{\partial (\rho \lambda_1)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \lambda_1 \mathbf{u}) = \rho(-r_I - r_B)$$

$$\frac{\partial (\rho \lambda_2)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \lambda_2 \mathbf{u}) = \rho(r_I + r_B - r_W - r_G)$$

$$e = \frac{p}{(\gamma - 1)\rho} + \frac{1}{2}\mathbf{u} \cdot \mathbf{u} - q, \quad q = (1 - \lambda_1 - \lambda_2)Q$$

$$p = \rho T$$

Рис.4.1. Система расчётных уравнений, принятая в [55] для моделирования детонации водорода. Безразмерные величины ρ - плотность, u - скорость , p - давление, t - время, e - внутренняя энергия, T - температура, $\gamma = Cp/Cv$, λ_1 - мольная доля исходного реагента , λ_2 - мольная доля активных центров цепей, r_I - скорость реакции инициирования, r_B - скорость реакции разветвления цепей , r_W - скорость реакции обрыва не стенке, r_G - скорость реакции тримолекулярного обрыва, Q - тепловой эффект.

Очевидно, что методы численного моделирования на практике не всегда доступны и неоднозначны (см. § 1). Поэтому для решения проблем взрывобезопасности удобно иметь достаточно простые аналитические соотношения, отражающие суть явления и согласующиеся с экспериментальными данными. Эта задача решается в данном параграфе с использованием результатов §3 на основе формализма теории ЗНД с учетом редуцированной кинетической схемы горения водорода в присутствии малой углеводородной добавки.

При атмосферном давлении небольшие присадки углеводородов (далее обозначенные RH) эффективно влияют на скорости и концентрационные пределы детонации разветвленно-цепного процесса горения водорода в воздухе [41]. Особенности зависимостей этих характеристик от начального состава смеси ранее не рассматривались. Этому вопросу посвящен настоящий параграф.

В данном параграфе в дополнение к результатам § 3 рассмотрено влияние ингибитора на скорости и концентрационные пределы детонации в бедных горючим смесях на примере реакции окисления водорода.

Целью настоящего параграфа является качественная интерпретация опытных зависимостей скоростей детонации бедных водородом водородно-воздушных смесей в присутствии RH с учетом редуцированного химического механизма горения водорода.

В предыдущем параграфе (см. также [47]) на основе формализма одномерной теории детонации с тепловыми потерями [9] и теории цепных процессов [45] было получено качественное согласие с опытными данными [39] по ингибированию развившейся детонационной волны в богатых водородом водородно-воздушных смесях в присутствии добавок RH в качестве ингибитора при атмосферном давлении. Аналитическое выражение, учитывающее реакции ингибирования, а также тримолекулярный обрыв цепей, позволило объяснить уменьшение скоростей горения и тепловыделения, приводящее к распаду детонационной волны. Показано также, что учет только гибели активных центров (т.н. “химических” потерь [47]) приводит к существованию верхнего концентрационного предела детонации (по содержанию RH), при этом скорость волны горения вблизи предела является сверхзвуковой.

В богатых водородом смесях практически все атомы кислорода и радикалы OH реагируют с водородом, приводя к развитию реакционных цепей и тем самым реализуя разветвление [45] после акта

$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$

В бедных же водородом смесях роль обратной реакции $O + OH \rightarrow H + O_2$ сильно возрастает в силу дефицита молекулярного водорода. В этих условиях к разветвлению приводят не все акты прямой реакции, а лишь те, за которыми следуют реакции

$$O + H_2 \rightarrow OH + H\,, \quad OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

При добавлении RH к этим смесям протекают реакции атомов кислорода и радикалов OH с молекулами RH, конкурирующие с реакциями обрыва [57, 58]

$$O + OH \rightarrow H + O_2,\ OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 \text{ и } O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$$

Несмотря на то, что образующиеся радикалы R малоактивны, они в определенной степени развивают реакционные цепи, следовательно, в рассматриваемой системе горение углеводорода промотируется активными центрами реакции горения водорода. Действительно, в [59] экспериментально наблюдали промотирование горением водорода процесса окисления добавок пропилена (1-2.7%). При этом было показано, что смеси, содержащие C_3H_6 в количестве 1-2.7% с кислородом без водорода в условиях опытов [59] не способны воспламеняться при инициировании искрой. Сказанное означает, что реакция $H + RH \rightarrow$ обрыв в бедных горючим смесях не так эффективна, как в богатых смесях, в силу большего содержания кислорода. В итоге в области очень бедных горючим смесей реакции окисления водорода и RH взаимно ускоряют друг друга. Действительно, согласно [38], нижний концентрационный предел детонации при увеличении концентрации RH увеличивается, указывая на промотирование реакцией горения водорода процесса окисления RH.

Условие воспламенения водородно-воздушной смеси представляется в следующем виде [58]:

$$2K[O_2]\,\vartheta_1\,\vartheta_2 = b\,k_6\,[O_2][M] + k_4$$

где K – константа скорости реакции $H + O_2 \rightarrow OH + O$, k_6 – реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$, k_4 – константа скорости гетерогенного обрыва цепей, ϑ_1 и ϑ_2 представляют собой соответственно доли радикалов OH и атомов кислорода, вступающих в реакции развития цепей, произведение же $\vartheta_1\vartheta_2$ определяет долю тех актов размножения свободных валентностей, которые фактически приводят к разветвлению цепей, b - доля радикалов HO_2, вступающих в реакции обрыва цепей. Из сказанного даже без конкретизации соотношений, определяющих ϑ_1 ϑ_2 и b [58], очевидно, что при обеднении горючей смеси водородом ϑ_1 и ϑ_2 заметно уменьшаются, что не происходит в богатых смесях, где $\vartheta_1 \cong \vartheta_2 \cong 1$.

Таким образом, при обеднении смесей водородом в отсутствие активной добавки скорость разветвления уменьшается, при этом в присутствии RH наряду с обрывом реакционных цепей на молекулах RH становится необходимым учитывать экзотермический процесс окисления RH.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в детонационной трубе [39], которая состоит из четырех секций сечениями 14, 16, 64 и 83 мм, соединенных между собой конусными переходами. Предварительно составленные реакционные смеси выдерживали несколько суток для однородного перемешивания. Исследуемой смесью с добавкой ингибитора заполняли наиболее широкую часть трубы. Три остальные секции заполняли легко детонирующей стехиометрической смесью $H_2 + O_2$, которую поджигали искрой. Возникшая детонация переходила в широкую секцию, где формировалась детонационная волна в исследуемой смеси. При определенных концентрациях ингибитора детонационная волна распадалась на ударную волну и фронт горения, который отставал от ударной волны, как было ранее обнаружено в [39]. Предельной считали ту концентрацию ингибитора, при которой детонационная волна

существует, но при превышении этой концентрации детонационная волна распадается. Скорости ударной волны и детонационной волны регистрировали пьезоэлектрическими датчиками давления, скорость распространения фронта пламени регистрировали фотодиодами ФД-7К, сигналы с которых подавали на осциллографы С9-8. Регистрировали промежутки времени между прохождением ударной волной и фронтом пламени одного и того же сечения детонационной трубы. Результат воздействия ингибитора на процесс развившейся детонации оценивали по величине скоростей фронтов ударной волны и фронта пламени и по расстоянию между ними в заданном сечении реакционной трубы. Если в исследуемой смеси распространялась детонационная волна, то сигналы от датчика давления и фотодиода, установленных в одном сечении трубы, регистрировали одновременно (± 2 мкс). При этом ошибка в измеренной скорости детонационной волны на различных участках трубы не превышала 30 м/с. В отсутствие режима детонации измеренная скорость горения убывала, сигнал датчика давления регистрировали раньше, чем сигнал фотодиода (в одном сечении); при этом скорость пламени была меньше скорости ударной волны. Результаты экспериментов обрабатывали по шести и более измерениям. Исследовали водородно-воздушные смеси с содержанием H_2 в интервале 0÷45 % и ингибитора – пропан - бутановой смеси (1:1) - 0÷5 %. Зависимость скорости детонационной волны от содержания ингибитора измеряли при начальном давлении 0.615 атм. Кинетические изменения при инициированном воспламенении водородно-воздушных смесей проводили в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 10 и длиной 20 см при атмосферном давлении. Инициирование осуществляли искрой (0.91 Дж) в центре реактора, начальная температура составляла 293К. Хемилюминесценцию регистрировали с помощью прибора ФЭУ-71, давление - пьезоэлектрическим датчиком, сигналы с которых подавали на электронно-лучевой запоминающий осциллограф С9-16.

Результаты и обсуждение

Использование формализма одномерной теории предела детонации [9] с целью выяснить, произойдет детонация в присутствии RH или нет, оправдано только при учете потерь энергии на молекулах активной добавки [47]. Поскольку опыт [39] показывает отчетливый предел по концентрации RH, необходимо изначально рассматривать распространение детонационной волны с потерями, как это сделано в предыдущем параграфе. Ниже рассмотрено одномерное распространение детонационной волны с тепловыми потерями, при этом кинетика химической реакции в отличие от [9] описана не одной реакцией, подчиняющейся закону Аррениуса, а редуцированной схемой окисления водорода [45]. Будем следовать логике изложения этого вопроса в [9], сохраняя при этом обозначения, принятые в [9]. Уравнения газовой динамики при учете тепловых потерь имеют вид (см. §1, 3):

$$D/v_o = (D-w)/v \; ; \; p-p_o = -D^2(v-v_o)/v_o^2 \; ; \; H'-H_o+1/2(p-p_o)(v_o+v) = -\int L dx \qquad (4.1)$$

Дадим некоторые пояснения о функции *L*, описывающей тепловые потери. В турбулентном потоке все явления переноса обладают подобием. Если переносится некоторая произвольная величина, например, J, то коэффициент переноса прямо пропорционален ρJ/4 (ρ-плотность). Для переноса тепла следует вместо J взять изменение энтальпии ΔH при переходе к температуре стенки $T_{ст}$. Тогда тепловой поток через единицу поверхности g пропорционален ρΔ*H*/4, а потери, отнесенные к единице поперечного сечения потока вещества в детонационной волне, составят L ≡ gz/d (z –периметр трубы, d – ее сечение) [9].

При рассмотрении только тепловых потерь величины p и v связаны линейной зависимостью [9], что позволяет получить решение (4.1) в явном виде, позволяющем анализировать его физический смысл. Как было сделано в предыдущем параграфе, выделяя в энтальпии химическую часть H′ =k/(k-1)pv +βQ, считая $k = C_p/C_V$ одинаковым до и после фронта, пренебрегая зависимостью теплоемкости от температуры и начальным давлением p_o, получаем выражение [9], (см. также §3):

$$R(dT'(x)/dx) = \frac{Q(k-1)(vo - 2v(x))(\psi - L/Q)}{k(v1 - v(x))} \qquad (4.2)$$

здесь $v_1 = k/(k+1)/v_o$, T′(x) - температура, R - газовая постоянная, ψ- скорость химической реакции, взятая с обратным знаком, которая в [9] описывается законом Аррениуса. Для разветвленно–цепной реакции горения

$$\psi \sim (f\text{-}g)\, n$$

где f-g – разность факторов разветвления и обрыва цепей [45], n – концентрация активных центров, участвующих в реакции разветвления цепей.

Зависимость нижнего концентрационного предела детонации от содержания RH представлена на Рис.4.2 а. В точке 1 водородно-воздушная смесь горит, но не детонирует. Повышение содержания водорода на 4 % (точка 2) также не приводит к детонации, однако повышение содержания RH на 1% (точка 3) уже обеспечивает детонационный режим. Следовательно, хотя RH горит в десятки раз медленнее, его добавка для обеспечения детонации оказывается в разы эффективнее, чем добавка водорода.

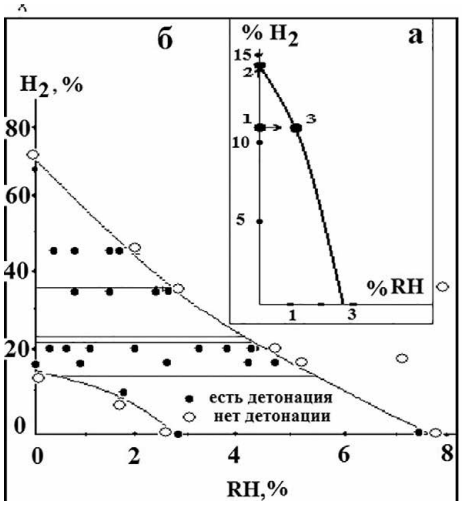


Рис.4.2. Зависимость концентрационных пределов и скоростей детонации от содержания углеводородной добавки:

а) – зависимость нижнего концентрационного предела детонации от содержания RH;

б) – концентрационная область устойчивости детонационной волны при 1 атм в смесях с различным содержанием углеводорода [39], горизонтальные прямые соответствуют расчетным концентрациям Рис. 4.3).

Из уравнения (4.2) видно, что тепловыделение в реакции - Qψ, а величина dT′(x)/dx пропорциональна разности Q(f-g)n - L, при этом равенство Q(f-g) n = L представляет собой условие цепно-теплового взрыва [45] с учетом разветвленно-цепного характера процесса. Таким образом, реализация цепно-теплового взрыва как следствия цепного воспламенения является необходимым условием возникновения детонации**.** При этом для обеспечения горения должно выполняться условие цепного воспламенения f>g. Величина L незначительно изменяется при изменении количества добавки, поэтому при прочих постоянных параметрах, кроме RH, закономерности распространения детонационной волны должны определяться разностью f-g. Из (4.2) видно, что если f-g >0, но Q(f-g)n < L, то горение происходит, но нет детонации (точка 1). При этом с увеличением содержания RH (в направлении точки 3) увеличиваются фактор g (увеличивается скорость обрыва цепей на RH) и *Q* (поскольку окисление RH - экзотермический процесс).

При малых добавках RH ускорение реакции обеспечивается за счет промотированного водородом экзотермического окисления RH. Очевидно, что возрастание тепловыделения при этом определяется скоростью процесса горения. С увеличением содержания добавки RH этот процесс приближается к режиму цепно-теплового взрыва. В этом режиме в достаточно длинной трубе возникает детонация (точка 3). При дальнейшем росте содержания RH реакционная смесь за счет уменьшения разности f-g выходит из этого режима (при переходе через верхний концентрационный предел детонации), а затем и из области воспламенения (f<g), т.е. детонационная способность бедной смеси проходит через максимум. Сказанное иллюстрирует Рис.4.3, на котором представлены осциллограммы совместной регистрации интегральной интенсивности хемилюминесценции и увеличения давления при инициированном воспламенении 15% смеси водорода с воздухом в присутствии добавок изо - C_4H_8.

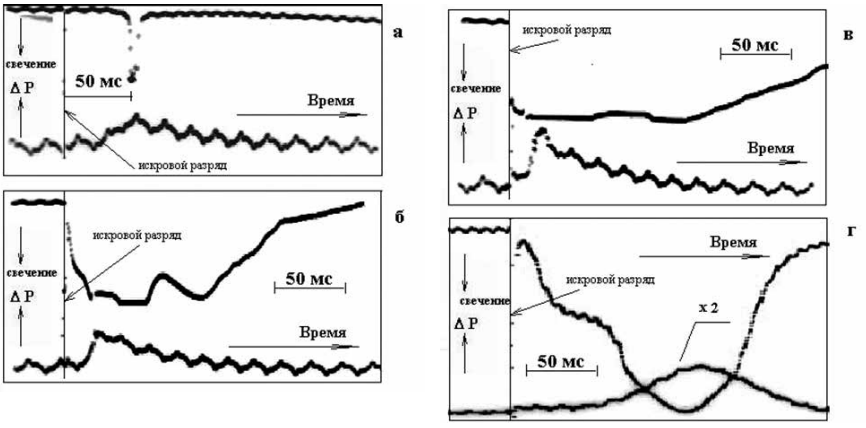


Рис.4.3. Кинетические кривые хемилюминесценции (сверху) и изменения общего давления (ΔP, снизу) при инициированном воспламенении смесей водорода с воздухом в присутствии добавок изо– C_4H_8 при 298 К и атмосферном давлении.
а) – 15% H_2 + воздух, б) - 15% H_2 + воздух + 1% изо – C_4H_8 , в) -15% H_2 + воздух + 2% изо– C_4H_8, г) - 15% H_2 + воздух + 4.8% изо– C_4H_8. При 6% изо– C_4H_8 воспламенения нет.

Видно, что в присутствии 1% добавки, которая сама по себе не горит в этих условиях, скорость окисления водорода сначала резко возрастает, но затем с увеличением концентрации ингибитора до 4.8% убывает при приближении к верхнему концентрационному пределу ингибированного воспламенения.

Скорость тепловыделения в разветвленно-цепном процессе горения водорода в присутствии RH имеет вид (см. Приложение):

$$Q\psi=-q_1(1+q_2k'[RH]/k_2\beta[O_2]_oq_1)\ \frac{\beta(2(1-\beta)[O_2]_o\,k_0e^{-E/RT}-k_1[RH]/\beta^{1/3}-k_6M[O_2]_o(1-\beta)}{c\,[O_2]_o\,k_0(1+k_6M/k_0\,e^{-E/RT})} \quad (4.3)$$

Отметим, что для $q_2 = 0$ задача сводится к рассмотренной в [47]. Введем величину

$$\Omega = q_1\,(1+q_2k'\,[RH]/k_2\beta[O_2]_oq_1)$$

Нетрудно оценить, что при $T > 1500$K величина $k_6M / k_2 << 1$, используя, например, k_2 и k_6 из [45]. Кроме того, при высоких температурах радикалы HO_2, возникающие в реакции тримолекулярного обрыва цепей, уже не являются малоактивными, поскольку протекает реакция $H + HO_2 \rightarrow 2\,OH$ [45]. Однако при обеднении смесей водородом величина k_2 уменьшается (см. выше), и поэтому возрастание отношения k_6M / k_2 будет в дальнейшем учтено.

Интегрирование уравнения (4.2) приводит к следующему результату (см. Приложение):

$$\frac{D^2}{2(k^2-1)} = \Omega + \frac{C_pcRTo^2[\Omega k_1[RH]/(4\,k_0[O_2]_o) + k_6\,M\Omega/4k_0 + Lc]^2}{4e^{-E/RTo}\,\Omega\delta\,E[\tfrac{1}{2}e^{(-E/RTo)}\,\Omega\gamma-\Omega k_1[RH]/(4\,k_0[O_2]_o)-k_6\,M\Omega/4k_0-L]} \quad (4.4)$$

При $k_6 = 0$ и $[RH] = 0$ из (4.4) получается уравнение для детонации с тепловыми потерями [9]. В [47] показано, что только "химические потери" могут обеспечить возникновение предела детонации. Отметим также, что изменение количества RH в водородно-воздушной смеси заметно не сказывается на величине L, т.е. только "химические потери" при прочих неизменных параметрах определяют зависимости пределов и скоростей детонации от содержания RH. Положим в (4.4) $L = 0$, не нарушая качественного характера рассмотрения, а также $[RH]/[O_2]_o = X_o$, $\mu = 2EC_p/(R(1-(k-1)^2/(k+1)^2))$. Учтем в (4.4) что на фронте ударной волны в пренебрежении начальной температурой

$T_o = D^2(1-(k-1)^2/(k+1)^2)/C_p$ [9] , $h(v_1,D_o) = D_o^2/(2(k^2-1))$ (см. Приложение).

Разложим в ряд показатель экспоненты так же, как это было сделано в предыдущем параграфе:

$\exp(\mu/Do^2) = \exp(\mu/D^2) = \exp(\mu/Do^2)\exp(-(D^2 - Do^2)\mu/Do^4)$:

$$(D^2 - D_o^2) = \frac{\tfrac{1}{2}(k^2-1)C_pcRT_o^2\,(k_1\,X_o/4k_0 + k_6M/4k_0)^2\,e^{\mu/Do^2}\,e^{-(D^2-Do^2)\mu/Do^4}}{E\Omega\,\{\tfrac{1}{2}\exp(-\mu/D_o^2)\exp[(D^2-D_o^2)\mu/D_o^4]\,\gamma - k_1X_o/(4k_0) - k_6M/4k_0\}} \quad (4.5)$$

Для последующего анализа используем определение μ и учтем, что $\Omega = q_1 (1+q_2 k'[RH]/k_2\beta[O_2]_o q_1) = q_1 (1+\Lambda)$.

Поскольку в (4.5) входит определенное количество параметров, для анализа этого уравнения (4.5) воспользуется разумными интервалами оценок этих параметров. Во-первых, примем допущение, что константы k' и k_2 приблизительно одинаково зависят от температуры, т.е. Λ слабо зависит от температуры. Учтем, что величина q_2, например, для окисления бутана составляет 1220 ккал/моль, q_1 – 136 ккал/моль [49,60], тогда q_2/q_1 »

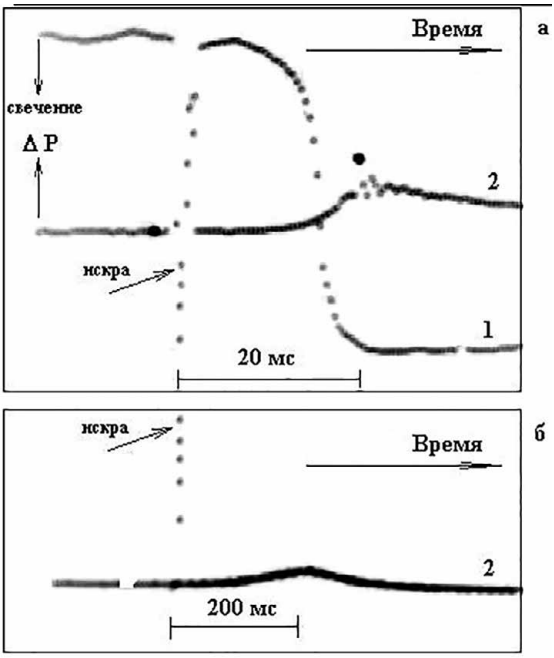


Рис.4.4. Кинетические кривые хемилюминесценции (1) и изменения общего давления (2) при инициированном воспламенении смесей водорода с воздухом 18% H_2 (а) и 10% H_2 (б) при 298 К и атмосферном давлении.

Из Рис. 4.4 видно, что периоды индукции инициированного воспламенения различаются приблизительно в 10 раз. Поскольку период индукции обратно пропорционален фактору разветвления [10], приблизительно равному $2k_2[O_2]_o$ (в пренебрежении гомогенным тримолекулярным обрывом), то, следовательно, при уменьшении содержания H_2 в смеси можно варьировать $k_2\beta[O_2]_o$ в ~ 10 раз, а величину $q_2k'/k_2\beta[O_2]_o q_1 \sim \Lambda$ при качественных оценках увеличивать приблизительно на два порядка при уменьшении концентрации водорода в бедной водородно-воздушной смеси на 10 – 15%.

Для изучения полученного решения (5) используем также величины C_p = 4R/m (m - средняя молекулярная масса смеси), R = $8.3.10^7$ эрг/(моль. град), E=22400.10^7 эрг/моль [35], k=3/2, k_1=$1.5.10^{-11}$ см^3/с, k_0 = 4.10^{-11} см^3/с [45], k_6 = $6.47.10^{15}(T/298)^{-0.8}$ см^6/моль^2.с [48]. На фронте ингибированной детонационной волны T_o приняли 1500К. Учет изменения D_o при уменьшении содержания горючего в смеси проводили из данных Рис.1а из [48], на котором приведена зависимость D_o от θ для смесей H_2 – воздух.

Уравнение (5) решается в явном виде через функцию LambertW(x), определяемую следующим образом: LambertW(x) + $e^{\text{LambertW(x)}}$ = x. Например, для θ = 1.23, при q_2 =0, γ = 0 [45], положительная ветвь решения (кривая 1 на Рис. 4.5) описывается уравнением:

$$D = 0.65.10^{-5}\,[0.83.10^{21} + 0.30.10^{21}\,\text{LambertW}(-6.18\,X_o - 0.35)]^{1/2} \qquad (4.6)$$

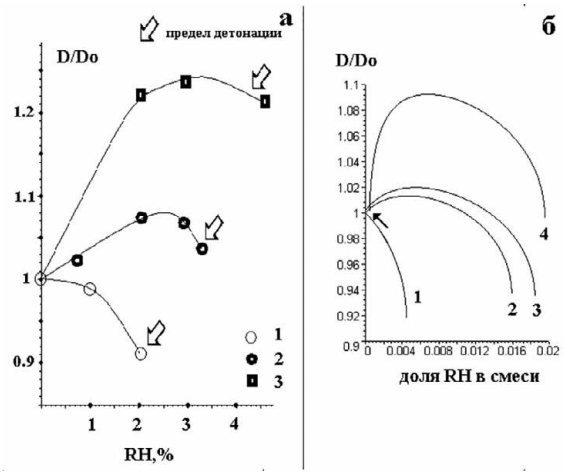


Рис.4.5.
а) – зависимость нормированных скоростей детонации от содержания ингибитора 1 – 45% H_2, 2 – 33% H_2, 3 - 16% H_2;
б) – качественный расчет по уравнению (4.5) для смесей
1 – 36% H_2, γ=0 , Λ=0; 2 – 24% H_2, γ=0.0005, Λ=50 ; 3 - 21% H_2, γ=0.00123 , Λ=70;
4 – 14 % H_2, γ=0.068, Λ=130. Стрелкой указан нижний предел детонации по RH (окрестность точки 3 рис. 4.1 а).

На Рис. 4.5 а,б приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (4.5) зависимости нормированных на D_o (для данного содержания водорода) скоростей детонационной волны от содержания RH в смеси при уменьшении содержания горючего. Эти скорости вычисляли для различных соотношений водород-воздух в области бедных смесей с учетом изменения средней молекулярной массы горючей смеси. При этом учитывали уменьшение эффективной константы скорости разветвления цепей по сравнению как со скоростью тримолекулярного обрыва цепей (параметр Λ увеличивали от 0 до 0.063 при обеднении смеси водородом), так и со скоростью окисления RH (параметр Λ увеличивали от 0 до 130 при обеднении смеси водородом). Из Рис.4.5 видно, что учет дополнительного

тепловыделения при промотированном окислении молекул углеводорода RH наряду с обрывом реакционных цепей на молекулах RH, а также тримолекулярного обрыва реакционных цепей позволяет качественно описать экспериментальные закономерности. Иными словами, в согласии с исходным уравнением (4.2) обеспечивается прохождение скорости детонации через максимум с увеличением содержания добавки при концентрации водорода ниже стехиометрической. При дальнейшем уменьшении содержания водорода (кривая 4 на Рис. 5б) уравнение (4.5) описывает возникновение нижнего концентрационного предела детонации по содержанию RH (обозначен стрелкой), что также согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, подход, использованный в настоящей работе, позволяет качественно описать наблюдаемое изменение как верхнего, так и нижнего пределов детонации при внесении ингибирующей добавки RH в смесь. Очевидно, что в силу качественного характера проведенного рассмотрения количественное сопоставление приведенных в работе расчетов и опытных данных не может быть вполне корректным.

Как указано в §1, для выявления той или иной закономерности в отличие от аналитического решения (если таковое можно получить), численный расчет может дать достоверные результаты только в том случае, если обеспечена достоверность всех используемых входных параметров в достаточно большом диапазоне начальных условий. Однако переоценка возможностей численного моделирования присуща многим исследованиям, например, [61]. Следует отметить, что численный расчет не дает информацию о физическом смысле и единственности решения и в силу сказанного выше пригоден только для анализа уже имеющихся экспериментальных данных, но не может быть использован для предсказания новых явлений или закономерностей, как это сделано, например, в [61]. При этом запись сотен элементарных реакций вовсе не обеспечивает достоверность результатов расчета, поскольку подавляющее большинство констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны, чтобы на основании расчетов с такими погрешностями делать достоверные выводы. В [61] механизм ингибирования пропеном представлен в виде

$$RH + H \rightarrow R + H_2,\ R + H \rightarrow R_1H + H_2,\ R_1H + H \rightarrow R_1 + H_2,$$

т.е. не учтено присоединение атома H по двойной связи, обуславливающее специфику действия пропена [62]. Результаты [61], следовательно, не могут относиться к пропену. Более того, нетрудно убедиться, что R_1H может соответствовать либо аллену, либо метилацетилену, образование которых в водородно-воздушном пламени не зарегистрировано. Таким образом, трактовка химизма ингибирования, соответствующая пропану, но не пропену, обесценивает расчет, проведенный в [61].

Резюмируем коротко полученные результаты. На основе формализма одномерной теории детонации с тепловыми потерями и теории разветвленно-цепных процессов на примере реакции окисления смесей водорода и воздуха в присутствии углеводородной добавки показано, что учет реакций обрыва активных центров горения на молекулах присадки, тримолекулярного обрыва, а также цепного окисления углеводородной присадки позволяет

качественно описать основные закономерности процесса. К ним относятся прохождение скорости детонации через максимум при увеличении содержания присадки в бедной горючим смеси и существование двух концентрационных пределов детонации.

Приложение

Полагая начало отсчета непосредственно за фронтом ударной волны, примем для этой точки соответствующие начальные значения v=(k-1)/(k+1) vo и β=1 и исследуем поведение T′(x) вблизи фронта, положив v_1=(k-1)/(k+1)v_o.

Вычислим скорость химической реакции в бедной горючим смеси с учетом возможности окисления RH в присутствии избытка окислителя. Реакции активной добавки на примере пропана учтем следующим образом. Обрыв цепи с участием молекул пропана представляет собой реакцию

$$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7 \qquad k_1$$

Отметим, что константы скоростей реакций радикалов OH и атомов кислорода с молекулами RH в наших условиях, как правило, в несколько раз меньше чем k_1 [44]. Поэтому, учитывая качественный характер рассмотрения, ограничимся реакцией

$$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7$$

Малоактивные радикалы C_3H_7 (скорость окисления радикалов RH значительно меньше скорости реакции атомов водорода с кислородом [35]) в присутствии избытка кислорода могут с заметной скоростью вступать в реакцию с молекулами O_2, которая в результате приводит либо к регенерации RH, либо к окислению RH в последовательности реакций, скорость которой определяется процессом (5) с константой скорости k_5:

$$C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2 \quad k_3 \quad \text{или} \quad C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_6O + OH \ (k_5)$$

При этом скорость реакции по пути (5) составит

$$k_1k_5[H][RH]/(k_3 + k_5) = k' [H][RH]$$

В связи с тем, что механизм окисления углеводородов дискутируется, полученный результат представляет лишь качественную иллюстрацию учета двух путей расходования радикалов C_3H_7 – приводящего к регенерации или окислению RH соответственно. Именно осуществление этих двух путей объясняет уменьшение нижнего предела детонации с увеличением концентрации добавки RH за счет прогрессирующего роста тепловыделения и осуществления реакции в кинетическом режиме, соответствующем переходу дефлаграции в детонацию, а также последующий срыв детонации за счет обрыва реакционных цепей на молекулах добавки при возрастании концентрации RH.

Пусть n(t), O_2(t) - концентрации атомов водорода и молекул кислорода, отнесенные к начальной концентрации молекулярного кислорода $[O_2]_o$. [RH] - концентрация углеводорода той же размерности, что и $[O_2]_o$, k_1, $k_2 = K\vartheta_1\vartheta_2$, k_6 - константы скорости реакций атомов H с углеводородом, молекулярным кислородом и тримолекулярного обрыва цепей соответственно, k′ –

эффективная константа скорости реакции радикала C_3H_7 с молекулярным кислородом. Таким образом, концентрация C_3H_7 определяется из условия квазистационарности:

$$[C_3H_7]=k_1n(t)\,[RH]/\{(k_3+k_5)[O_2(t)][O_2]_o\}$$

На основании простейшего механизма окисления водорода [45] с учетом реакции $H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7$, пренебрегая скоростью зарождения цепей, получаем:

$$dn(t)/dt = n(t)(2k_2\,[O_2(t)][O_2]_o - k_6\,[O_2(t)][O_2]_o.\,M - (k_1 - k')[RH]);$$
$$dO_2(t)/dt = -k_2n\,(t)[O_2(t)][O_2]_o - k_1\,[RH] - k_6\,[O_2(t)][O_2]_o\,M$$

Поделим первое уравнение на второе с целью исключения *t*, и обозначим (по определению) $O_2(t) = \beta$. В дальнейшем будем рассматривать поведение всех параметров только вблизи фронта ударной волны, где прореагировала малая доля вещества. Это позволит не учитывать квадратичный обрыв реакционных цепей [45]. Поэтому проинтегрируем результат с учетом $n(\beta=1)= 0$ при постоянной температуре в узкой зоне вблизи фронта

$$n(\beta)=(1-\beta)(2k_2-k_6M)/(k_2+k_6M)(k_1-k')[RH]\ln(1-k_2[O_2]_o(1-\beta)/(k_2[O_2]_o+k'[RH])/((k_2+k_6M)[O_2]_o)$$

С учетом качественного характера рассмотрения опустим члены, содержащие k′. Используя разложение $\ln(\beta) \approx -\beta^{-1/3}$, получаем:

$$n(\beta)=2(1-\beta)(2k_2-k_6M)/(k_2+k_6M)+k_1')[RH](k_2[O_2]_o(k_2+k_6M)\,\beta^{-1/3}) \qquad (4.7)$$

Запишем скорость тепловыделения в реакции окисления водорода как $\Psi_1 = -k_2\beta[O_2]_o n(\beta)q_1$, где q_1 - тепловой эффект реакции окисления водорода, а скорость тепловыделения в реакции окисления RH как $\Psi_2 = -k'\,[RH]n(\beta)\,q_2$, где q_2 – ее тепловой эффект. Используем (4.7), представляя суммарное тепловыделение как $Q\psi = \Psi_1 + \Psi_2$. Тем самым учтено промотирование окисления RH реакцией окисления водорода. Поделив обе части равенства на $k_2[O_2]_o$, и, выделяя k_0 в $k_2 = k_0e^{(-E/RT)}$ (температурной зависимостью k_1 пренебрегаем, поскольку энергии активации реакций атомов водорода с фреонами или RH << E [1,13]) получаем уравнение (4.3):

$$Q\psi=-q_1\left(1+\frac{q_2k'[RH]/k_2\beta[O_2]_oq_1}{\dfrac{2\beta\,(1-\beta)[O_2]_o\,k_0e^{-E/RT}-k_1[RH]/\beta^{1/3}-k_6M[O_2]_o(1-\beta)}{[O_2]_o\,k_0(1+k_6M/k_0\,e^{-E/RT})}}\right) \qquad (4.3)$$

Подставим $Q\psi$ в (4.2) и используем для малых x разложение $1/(1+x) \approx 1-x$, справедливое до x =0.3, поделим обе части равенства на c, где $c = D-w$ – скорость звука в продуктах реакции [9] и положим $k_6M / k_0=\gamma$ и $e^{-E/RT} = \Pi$, $\Theta= \beta(2(1-\beta)[O_2]_ok_0\Pi - k_1[RH]/\beta^{1/3}-k_6M[O_2]_o(1-\beta)$:

$$R\,\frac{dT'(x)}{dx} = \frac{\Omega(k-1)[v_o-2(k-1)v_o/(k+1)]\,\Theta/c(1-\gamma/\Pi)-Lc/\Omega]}{[O_2]_ok_0k(kv_o/(k+1)-(k-1)v_o/(k+1))} \qquad (4.8)$$

Поведение функции $Q\psi$ рассматриваем вблизи фронта ударной волны. Используем разложение $E/(RT'(x)) = E/(RT_o) - E((T'(x)) - T_o)/(RT_o^2)$. Положим в (4.8) $T'(x) - T_o = T(x)$, $\delta = \beta(1-\beta)$, $\alpha = k^{-1}(k-1)(3-k)$ и $f_o = e^{(-E/RTo)}$, $\Gamma = k_0[O_2]_o - k_6\delta\,\Omega\,M/k_0$:

$$R\frac{dT(x)}{dx} = \alpha[(2f_o\,\Omega\,\delta\,e^{E(T(x)/(RT_o^2)} - \beta^{2/3}\Omega\,k_1[RH]/(\Gamma)/c\,(1-\gamma/e^{-E/RT}) - cL] \quad (4.9)$$

Обозначим $H=\beta^{2/3}\Omega k_1[RH]/(k_0[O_2]_o)+k_6\delta M\Omega/k_0 + cL$, $\eta = 2f_o\Omega\beta\delta$ и проинтегрируем (4.9) заменой переменных $T(x)= \ln(t(x))RT_o^2/E$ с учетом $t(0) = 1$:

$$t(x) = -\frac{1}{4\eta}(-H-2\eta\gamma)+(2\eta\gamma-H)\tanh[-\frac{x\alpha E(-2\eta\gamma + H)}{2T_o^2R^2} + \tfrac{1}{2}\ln(\frac{2\eta(1-\gamma)}{H-2\eta})]$$

и, соответственно,

$$e^{ET(x)/RT_o^2} = \frac{1 + \gamma\,[1/(1-\gamma) - 2f_o\Omega\beta\delta / H\,(1-\gamma)\,]\,e^{\xi}}{2\,f_o\Omega\delta/H - [\,2\,f_o\,\Omega\delta/H\,(1-\gamma) - 1/(1-\gamma)\,]\,e^{\xi}} \quad (4.10)$$

где $\xi = \alpha E(H -2f_o\Omega\beta\gamma\delta)x/(cR^2T_o^2k)$ (4.11)

Систему уравнений (4.1) легко преобразовать к следующему соотношению [9]:

$$h(v_1,D) = \Omega(1 - \beta_{oo}) - \int_0^{x_1} H(x)dx \quad (4.12)$$

где $h(v_1,D) = D^2/2(k^2 - 1)$ функция, описывающая детонацию без потерь, H(x) представляет собой сумму “химических” и тепловых потерь, при этом в точке x_1 $v(x)=v_1$ тепловыделение равно теплоотводу, β_{oo} − доля не прореагировавшего O_2 в точке касания адиабаты Гюгонио и прямой Михельсона. В этой точке одновременное равенство нулю числителя и знаменателя правой части уравнения (4.2) обеспечивает режим детонации [9]. При температуре T_{oo}, соответствующей точке касания :

$$\psi = L/\Omega \text{ или } \beta(1-\beta)(2e^{-E/RTo_o}-\beta^{2/3}k_1[RH]/(k_0[O_2]_o(1-\beta))-k_6M/k_0)=Lc/\Omega \quad (4.13)$$

Поскольку ингибитора в этой точке уже нет, то для малых γ ([47] или см. §3)

$$Lc/(2f_o\Omega) = \beta_{oo}(\,1-\beta_{oo}) \quad (4.14)$$

Из (4.10) следует, что $\frac{1}{2}\,L/(\Omega f_o) < 1$. Это означает [9], что в (4.14) β_{oo} можно пренебречь.

Оценим величину $\int H(x)dx$. Из (4.10) очевидно, что:

$2f_o\delta\,\Omega/H(1-\gamma) -(2f_o\delta\,\Omega/H(1-\gamma) -1)e^{\xi} < 1$ тогда

$\xi < - \ln(1/(1-\gamma) - H/(2f_o\delta\,\Omega(1-\gamma)))$

Если $H/(2\Omega\delta f_o)$ не слишком близко к 1, воспользуемся разложением в ряд:

$$\xi < H/(2\Omega\delta f_o) + \ln(1-\gamma) \qquad (4.15)$$

последний член, не нарушая неравенства, опустим.

Далее используем выражение для ξ из (4.11) и выразим из него x, а затем вместо ξ подставим его оценочную верхнюю границу из (4.15) и $f_o = e^{(-E/RTo)}$:

$$x = cR^2T_o^2k /[2(H - 2\delta e^{(-E/RTo)} \Omega\gamma)E(k-1)(3-k))]$$

Положим $\int H(x)dx \approx H x$. Это оценочное значение H(x)dx подставим в (4.12) и учтем, что $\beta_{oo} << 1$, $3 - k \sim 2$, $k/(k+1) = C_p/R$, $\delta \sim \delta_{max} \sim \beta^{2/3} \sim ¼$. Тогда получаем уравнение (4.4).

Выводы

С использованием литературных данных проиллюстрировано, что одномерная теория детонации Зельдовича - Неймана - Дёринга даёт удовлетворительное приближение для описания стационарной детонационной волны, несмотря на большое количество допущений, сделанных при выводе уравнений теории. Кроме того, согласно современным литературным данным по численному моделированию, пренебрежение поперечной структурой волны в одномерной модели не сказывается на величине давления на фронте ДВ по сравнению с многомерными моделями. Это означает, что одномерная теория детонации остается достаточно эффективным инструментом для анализа. Кроме того, вывод о возможности пренебрежения поперечной структурой волны может служить аргументом для использования одномерной модели при анализе критических явлений (пределов детонации).

Экспериментально показано, что наличие в цилиндрическом реакторе акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца может обеспечить существенное ускорение пламени в бедной (15%) смеси водорода с кислородом, состав которой близок к нижнему пределу детонации водорода в кислороде при пониженном давлении (300 Торр). Этот результат важен при решении вопросов взрывобезопасности в водородной энергетике и для объемов сложной геометрии.

На основе теории детонации Зельдовича - Неймана - Деринга с тепловыми потерями и теории цепных процессов на примере реакции окисления смесей, богатых водородом, в присутствии ингибитора установлено, что учет реакций ингибирования, а также тримолекулярного обрыва цепей обуславливает возникновение химических потерь в дополнение к тепловым потерям. Показано, что процесс гибели активного центра (атома H) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и тепловые потери. Показано, что наличие только химических потерь может обеспечить существование концентрационного предела детонации, при этом скорость волны горения вблизи предела является сверхзвуковой. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по ингибированию развившейся детонационной волны в смесях

H_2 - воздух в присутствии добавок пропан-бутановой смеси (0.5 – 4%) при давлении 1 атм, а также с результатами численного моделирования.

На основе формализма одномерной теории детонации с тепловыми потерями и теории разветвленно-цепных процессов на примере реакции окисления смесей водорода и воздуха в присутствии углеводородной добавки показано, что учет реакций обрыва активных центров горения на молекулах присадки, тримолекулярного обрыва, а также цепного окисления углеводородной присадки позволяет качественно описать основные закономерности процесса. К ним относятся прохождение скорости детонации через максимум при увеличении содержания добавки в бедной горючим смеси и существование двух концентрационных пределов детонации.

Список Литературы

1. N.M. Rubtsov, The Modes of Gaseous Combustion, Springer International Publishing, 2016.

2. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Ультрадисперсные частицы в процессах горения. Актуальные проблемы, 140 с., LAP LAMBERT Academic Publishing, Copyright 2012 Akademikeverlag Gmbh &Co, Alle Rechte vorbehalten, Saarbrucken, ISBN.: 978-3-659-28335-2.

3. Рубцов Н.М., Набоко И.М., Нестационарное горение газов. Актуальные проблемы, 122 с., LAP LAMBERT Academic Publishing, Copyright 2013 Akademikeverlag Gmbh &Co, Alle Rechte vorbehalten, Saarbrucken, ISBN: 978-3-659-38720-3.

4. Bertherlot M., Vielle P., Nouvelles recherches sur la propagation des phenomenes explosifs dans les gaz // Ann. de Phys. et Chim., 1881, V.28, P.289.

5. Mallard E., Le Chatelier H.L., Recherches experimental et theoretique sur le combustion des melanges gaseaux explosifs // Annales des Mines, 1881, V.8, P. 274-618.

6. Михельсон В.А., О нормальной скорости воспламенения гремучих газовых смесей» (М., 1890, диссертация).

7. J.E. Shepherd, Detonation in gases // Proceedings of the Combustion Institute, 2009, V.32, P. 83–98.

8. D.L.Chapman, On the rate of explosion in gases, 1899 //Philosophical Magazine, Series 5 (London: Taylor & Francis) V. 47 (284), P. 90–104.

9. Я.Б.Зельдович, А.С.Компанеец, Теория детонации, М.: Гостехиздат, 1955, 268 С.

10. R. Knystautas, J. H. Lee, 0. Peraldi, and C. Chan, "Transmission of a Flame from a Rough to a Smooth-Walled Tube," presented at the 10th International Colloauium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Berkeley, CA, (1985).

11. Р. И. Солоухин, Детонационные волны в газах, Успехи физических наук, 1963, Т. LXXX, вып. 4, С. 525-549.

12. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения, М.: Издательство АН СССР, 1963, 560 С.

13. J.M. Austin, F. Pintgen, J.E. Shepherd, Reaction zones in highly unstable detonations // Proceedings of the Combustion Institute, 2005, V.30, Issue 2, January, P. 1849–1857.

14. Barbara B. Botros, Hoi Dick Ng , YuJian Zhu , Yiguang Ju, John H.S. Lee, The evolution and cellular structure of a detonation subsequent to a head-on interaction with a shock wave // Combustion and Flame, 2007, V.151, P. 573–580.

15. F. Pintgen, J. M. Austin, and J. E. Shepherd. Detonation front structure: Variety and characterization, In G.D. Roy, S.M. Frolov, R.J. Santoro, and S.A. Tsyganov, editors, Confined Detonations and Pulse Detonation Engines, P. 105-116. Torus Press, Moscow, 2003.

16. Z. C. Owens, Flowfield Characterization and Model Development in Detonation Tubes, a dissertation for the Ph.D degree, Stanford University, February 2008.

17. А.В.Троцюк, Численное исследование отражения детонационных волн от клина // Физика горения и взрыва, 1999, Т.35, №6, С. 97-104.

18. J. H. Lee, R. Knystautas, and G. G. Bach, Theory of Explosions, AFOSR Scientific Report, AFOSR 69-3090 TR 1969.

19. M.A. Nettleton, Gaseous Detonations: Their Nature, Effects and Control, 1987, Chapman and Hall, London, UK. Edwards, 255 P.

20. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др., Ингибирование развившейся детонации водородо-воздушных смесей // Докл. РАН, 2001, т.376,№1, с.55.

21. Oran, E. S., Gamezo, V. N. : Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion, 2007, Combust. Flame, V.148, P. 4–47.

22. Зельдович Я.Б., Гельфанд Б.Е., Каждан Я.М., Фролов С.М. Распространение детонации в шероховатой трубе с учетом торможения и теплоотдачи // Физика горения и взрыва. 1987, Т.23, № 3, С.103-112.

23. Зельдович Я.Б., О распределении давления и скорости в продуктах детонационного взрыва, в частности при сферическом распространении детонационной волны// Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 389-406.

24. Stephen B. Murray, Fundamental and Applied Studies of Fuel-Air Detonation - A Quarter Century of Large-Scale Testing at DRDC Suffield (Stephen. Murray @ drdc-rddc.gc.ca), 2010, DRDC Suffield, P.O. Box 4000, Station Main, Medicine Hat, Alberta, Canada T1A 8K6.

25. GALCIT Explosion Dynamics Laboratory Detonation Database, 2005, Mail Code 205-45, Caltech Pasadena, CA 91125, jeshep@galcit.caltech.edu

26. Falempin, F. Continuous Detonation Wave Engine. In Advances on Propulsion Technology for High-Speed Aircraft, 2008, (P. 8-1 – 8-16), Educational Notes RTO-EN-AVT-150, Paper 8. Neuilly-sur-Seine, France: RTO. Available from: http://www.rto.nato.int.

27. Ya.B. Zel'dovich, "The question about energetic use of detonation combustion" in Zh. Tech. Fiz., 1940, V.10, iss.17, P. 1453-1461, also available in JPPOEL vol. 22.

28. Ю.А. Бохон, И. М. Набоко, В. Е. Фортов и др., Развитие взрыва газовой смеси за ударными волнами // Препринт ИВТ РАН, 1998, № 2-416.

29. Г. Д. Саламандра, И. М. Набоко, И. К. Севастьянова, Импульсный источник часто повторяющихся вспышек света // Приборы и техника эксперимента, 1959, №2, С.124-127.

30. D A Kessler, V N Gamezo, E S Oran, Gas-phase detonation propagation in mixture composition gradients // Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences , 2012; V.370, P. 567-596.

31. A.C.Berkenbosh, Capturing detonation waves for reactive Euler equations, Proefschrift Technishe Universiteit Eindhoven, 1995, ISBN 90-75365-04-7, Nederlands, NUGI 811.

32. M.P. Moyle, R.B. Morrison, and S.W. Churchill, Detonation Characteristics of Hydrogen-Oxygen Mixtures, 1960 // A.1.Ch.E. Journal, P.92-96.

33. Zabetakis M.G., Safety with Cryogenic Fluids, 1967, Plenum Press New York, USA, 40 P.

34. Ye. A. Bondar and M. S. Ivanov, DSMC Study of an H_2/O_2 Detonation Wave Structure, 2010// AIAA Paper, P. 4510-4514.

35. Lewis B., Von Elbe G., Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 p.

36. Rubtsov N.M.,Seplyarskii B.S., Naboko I.M., Tsvetkov G.I.Chernysh V.I. , Supersonic combustion of lean (15%) hydrogen-oxygen mixture at low pressure in the presence of an acoustic resonator // Mendeleev Communications, 2013, V. 23, N6, P. 313-315.

37. V Fischer, E.Pantow and T.Kratzel, Propagation, decay and re-ignition of detonations in technical structures, in "Gaseous and heterogeneous detonations:Science to applications", Moscow: ENASH Publishers,1999, P.197-212.

38. V.V.Azatyan, H.-Gg. Wagner, G.K.Vedeshkin and R.G.Aivazyan, Suppression of detonations with efficient inhibitors, ibid., P.331- 336.

39. В.В.Азатян, Д.И.Бакланов, Л.Г.Гвоздева, Ю.П.Лагутов, ак.А.Г.Мержанов, Н.М.Рубцов, Г.И.Цветков, Ю.Л.Шаров, Н.Б.Щербак, Ингибирование развившейся детонации водородо-воздушных смесей // ДАН, 2001, т.376, №1, С.55-58.

40. Lefebvre M.H.,Oran E.S, Kailasanath K.,Van Tiggelen P.J., The Influence of heat capacity and diluent on detonation structure // Combustion Flame, 1993, V.95, P.206-223.

41. A. Macek. Effect of additives on formation of spherical detonation waves in hydrogen-oxygen-mixtures //AIAA J., 1(8):1915-1918, 1963

42. A.A.Borisov, V.V.Kosenkov, A.E.Mailkov, V.N.Mikhalkin and S.V.Khomik, Effect of flame inhibitors on detonation characteristics of fuel-air mixtures // Proc. of the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993, p.312-323.

43.Г.Л.Агафонов, С.М.Фролов, Расчет пределов детонации газовых водородсодержащих смесей // Физика горения и взрыва, 1994, N1, С.92-102.

44. 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. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling: Supplement II // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2005, V.34, P. 566-601.

45. Н.Н.Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 1958, М:Изд.АН СССР, 685 С.

46. Baulch,D.L.; Cobos,C.J.; Cox,R.A.; Esser,C.; Frank,P.; Just,Th.; Kerr,J.A.; Pilling,M.J.; Troe,J.; Walker,R.W.; Warnatz,J. Evaluated kinetic data for combustion modeling// J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, V.21, P.411-460.

47. Рубцов Н.М., Влияние химически активных добавок на скорость детонационной волны и предел детонации в богатых смесях // Теорет. основы хим. технологии, 2005, Т.39, №3, С. 295-307.

48. E. Schultz, J. Shepherd, Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation, Graduate Aeronautical Laboratories, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, Explosion Dynamics Laboratory Report FM99-5 February 8, 2000, 70 p.

49. Таблицы физических величин (справочник под ред. Кикоина И.К.). Москва. Атомиздат. 1976

50. T. Watanabe, T. Kyogoki, S. Tsunasima, S. Sato, S. Nagase, Kinetic isotope effects in the H + C_2H_6 = C_3H_7 reaction //Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, v. 55, p.3720-3733.

51. Baulch,D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Evaluated Kinetic data for combustion modeling, Supplement 1 // J.Phys.Chem.Ref.Data, 1994,V.23, p.847-1033.

52. В.В.Азатян, С.Н.Медведев, С.М.Фролов, Математическое моделирование химического ингибирования детонации водородо-воздушных смесей // Химическая физика, 2010. Т.29, №4, С.56-67. /

53. А.С.Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. 1960, 470 С.

54. Е.С. Щетинков. Физика горения газов, М:, 1965, 540 С.

55. Liang, Z. and Bauwens, L., Detonation Structure under Chain Branching Kinetics // Shock Waves, Vol. 15, Nos. 3-4, pp. 247-257, 2006.

56. Н.М.Рубцов, В.В. Азатян Д.И.Бакланов, Г.И.Цветков В.И.Черныш, О влиянии химически активных добавок на скорость детонационной волны и пределы детонации в бедных смесях // Теоретические основы химической технологии, 2007, Т.40, №2, С. 201-212.

57. Франк-Каменецкий Д.А. ,Диффузия и теплопередача в химической кинетике,1967, глава “Химическая кинетика реакций горения” с.274.

58. Азатян В.В., Болодьян И.А., Навценя В.Ю., Шебеко Ю.Н., Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени // Журнал физической химии, 2002, Т.76,с.775-784.

59. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И., Азатян В.В., Влияние химически активных добавок на эмиссионные спектры пламени окисления водорода и дейтерия в ближней ИК – области //Кинетика и катализ, 2007, Т.48, N1, С.112-119.

60. Baulch,D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Evaluated Kinetic data for combustion modeling, Supplement 1 // J.Phys.Chem.Ref.Data, 1994,V.23, p.847-920.

61. Bunev V. A. and Babkin V. S., Effect of propylene additives on rich hydrogen– air flames // Mendeleev Commun., 2006, P.13-16.

62. Knox J.H, A new mechanism for the low temperature oxidation of hydrocarbons in gas phase // Combustion and Flame, 1965, V.9, p.297-319.

Раздел IV
Роль дисперсной фазы в процессах горения.

Предыдущие разделы книги относятся к гомогенному газовому горению. Однако освещение рассматриваемых в книге проблем было бы неполным без анализа закономерностей горения в присутствии дисперсной твердой фазы, в частности, таких важных процессов, как горение газовзвесей и фазообразование при горении. Этому предмету и посвящен представленный ниже материал.

Как известно, большинство реакций горения газов сопровождается образованием твердой фазы. При этом твердая фаза может возникать как непосредственно в процессе горения, так и при окислении активной добавки в процессе горения, а также присутствовать заранее в горючей газовой смеси в виде дисперсной фазы.

К процессам горения, сопровождающимся образованием новой фазы, относятся промышленно важные процессы окисления углеводородов и силанов. Основное внимание уделено окислению дихлорсилана (SiH_2Cl_2) – реакции, сопровождающейся образованием диоксида кремния, находящего применение в микроэлектронике [1]. Следует отметить, что пленки диоксида кремния, получаемые при окислении силанов, находят применение не только в кремниевой электронике в качестве изолирующих покрытий, но и в качестве активных элементов в полевых транзисторах. Кроме того, в ближайшее время не следует ожидать возникновения коммерческой альтернативы кремниевой технологии, поэтому полевые транзисторы на основе наноразмерных пленок диоксида кремния (которые положили начало развитию промышленной нанотехнологии), еще долго будут применяться.

Укажем, что при анализе фазообразования при окислении дихлорсилана основное внимание будет уделено не столько анализу качественной физической модели газового горения с образованием твердой фазы, сколько тех трудностей, которые связаны с обоснованием выбора модели и управляющих параметров при учете фазообразования (при этом авторы не считают, что им удалось всех трудностей избежать). Отметим, что в этом обзоре процесс сажеобразования при окислении углеводородов, которому посвящена обширная литература от проблем подавления образования сажи до методов получения нанотрубок, затронут только в §2, в котором рассмотрено образование упорядоченных пылевых структур диоксида кремния, в том числе легированного металлами, получаемого в ходе реакции горения дихлорсилана (ДХС).

Окисление активной добавки в процессе горения рассмотрено на примере окисления малых присадок карбонилов металлов (используемых в качестве антидетонационных присадок в углеводородных топливах) при горении углеводородов и водорода. Обсуждается механизм действия этих присадок.

Присутствие дисперсной фазы в горючей газовой смеси рассмотрено на примере горения газовзвесей, содержащих природный газ, окислитель

и угольную пыль различных марок. Эти газовзвеси образуются при добыче угля, поэтому изучение закономерностей их воспламенения важно в первую очередь для решения проблем взрывобезопасности в угольной промышленности. Проанализированы возможные сценарии возникновения возгораний в шахте. Предложена химически активная добавка для подавления воспламенения угольных газовзвесей.

В первом параграфе первой главы на основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей качественно описаны следующие экспериментальные закономерности фазообразования на примере гетерофазного цепного процесса окисления дихлорсилана: переход между режимами гомогенного и гетерогенного фазообразования; зависимость количества аэрозоля от начальной температуры, давления и содержания добавки; кинетика фазообразования и расходования исходного вещества. Показано, что в присутствии ингибирующей добавки средний размер частиц аэрозоля уменьшается в качественном согласии с опытными данными. Установлено, что причиной уменьшения количества образовавшегося аэрозоля с повышением начальной температуры, в том числе в присутствии активной добавки, является возрастание равновесного давления паров образующейся новой фазы. Обнаружено обратимое изменение реакционной способности аэрозоля диоксида кремния, полученного в присутствии добавок CF_2Cl_2. Рассмотрена роль поверхностной диффузии и двухмерного механизма зародышеобразования при осаждении тонких пленок в цепном гетерофазном процессе.

Глава 1.
Реакции горения, сопровождающиеся фазообразованием.

§1. Факторы, определяющие режимы фазообразования в цепной реакции окисления дихлорсилана при низких давлениях.

Интерес к процессам горения моносилана и его хлорпроизводных обусловлен их широким использованием в области микроэлектроники [1] и химии полупроводниковых наночастиц [2]. Для управления этими процессами наряду со знанием особенностей кинетического механизма окисления силанов, в основе которого лежит его разветвленно-цепной характер [3,4], необходимо также знание закономерностей образования твердой фазы. Их учет сопряжен с рядом трудностей, в частности, с установлением лимитирующей скорость стадии при фазообразовании (скорость зародышеобразования [5], коагуляция [6], конденсационный рост частиц твердой фазы [7,8] и т. д.). Отметим, что при выборе коагуляции и/или роста частиц как лимитирующего процесса возникновения новой фазы, непосредственно фазовый переход выпадает из рассмотрения. Такой выбор, например, в [6] аргументирован тем, что размер критического зародыша диоксида кремния, определенный с учетом давления насыщенного пара по уравнению Томсона - Кельвина (в капиллярном приближении) составляет менее одной молекулы.

Однако, количественная оценка размера зародыша с использованием капиллярного приближения не может, во-первых, быть достаточно точной (см.ниже). Во-вторых, такая оценка предполагает по существу обратимый характер образования SiO_2, т.е. идентичность химических составов паров диоксида кремния над расплавленным кварцем и продуктов окисления силанов на начальных стадиях горения. Это не так, поскольку цепные процессы, к которым относятся реакции окисления силанов, необратимы. В [9] экспериментально показано, что образующиеся на начальных стадиях горения моносилана и дихлорсилана (ДХС) наночастицы Si_xO_y наряду с фрагментами Si – O - Si содержат дефекты =Si: и Si+, концентрация которых изменяется во времени. Кроме того, данные [5] свидетельствуют в пользу того, что процесс образования аэрозоля при окислении ДХС не сводится к конденсации насыщенного пара SiO_2. В этом процессе участвуют силоксановые олигомеры, которые характеризуются менее резкой зависимостью давления пара от температуры. В [5] показано, что в отличие от [6,7] использование классической теории зародышеобразования позволяет качественно описать переход между режимами образования пленки и аэрозоля при непосредственном анализе обобщенной кинетической схемы реакции горения, а также предсказать условия повышения дисперсности аэрозоля. В настоящей работе наряду с кинетикой зародышеобразования учитывается также конденсационный рост зародышей.

В литературе отмечались недостатки классической теории зародышеобразования [10,11], определяемые, в частности, концепцией поверхностного натяжения. Кажется очевидным, что разделение термодинамических свойств на объемные и поверхностные, а, следовательно, и понятие поверхностного натяжения (σ), не имеют смысла для зародышей новой фазы, со-

стоящих из нескольких десятков молекул. С другой стороны, известно, что реальную систему, состоящую из двух фаз и поверхностного слоя, можно всегда описывать как среду, содержащую зародыш, с четко определенными границами, определяемыми уравнением Кондо [8], не содержащим ограничения на размер зародыша. Иными словами, при соответствующем выборе поверхности раздела можно макроскопически описать зародыш, содержащий произвольное количество молекул. Это означает, что концепция поверхностного натяжения применима, но с ее использованием размер критического зародыша не может быть точно определен.

Вопрос о том, какую ошибку допускает эта теория при практическом использовании, важен для экспериментаторов вследствие сложности или невыполнимости соответствующих статистических расчетов параметров критического зародыша (кластера), представляющего собой аналог активированного комплекса в теории переходного состояния. Такие расчеты требуют знания реальных потенциалов многочастичных взаимодействий [12], и осложнены также отсутствием строгого определения кластера [13,14]. С другой стороны, в [15] установлено, что скорость зародышеобразования слабо зависит от кластерного критерия. Корректирующие факторы для классической теории предложены в [12,16], причем качественная справедливость ее следствий не ставится под сомнение. Экспериментальные и рассчитанные данные по классической теории часто находятся в хорошем согласии [14], что, однако, в определенных случаях может быть связано с благоприятной компенсацией различных допускаемых некорректностей [10, стр.97, 17].

Гетерогенное зародышеобразование рассматривают обычно или в рамках формализма гомогенного зародышеобразования, при этом энергия Гиббса образования критического трехмерного зародыша ΔG^*_3 умножается на величину $f(\delta)$, где δ – контактный угол, характеризующий смачивание поверхности осаждаемым веществом [18-21], или с использованием двухмерного механизма зародышеобразования. В последнем случае основным параметром в рамках капиллярного приближения является линейное (краевое) натяжение периметра ξ образующейся пленки [5,22,23]. В первом случае (в капиллярном приближении) $\Delta G^*_3 \sim 1/T^3$ [24,25] во втором - свободная энергия образования двухмерного зародыша $\Delta G^*_2 \sim 1/T^2$ [26,27]. В [5] было установлено, что существование двух режимов фазообразования (гомогенного и гетерогенного) и их взаимный переход качественно объясняются на основании учета различных температурных зависимостей G^*_3 и ΔG^*_2. Это указывает на предпочтительность описания роста пленок с позиций двухмерного механизма, однако, его выбор требует экспериментального подтверждения в каждом отдельном случае.

В [24] было показано, что при внезапном изменении пересыщения новое стационарное распределение кластеров устанавливается по экспоненциальному закону с постоянной времени, называемой временем задержки τ_3 (time lag). Это означает, что рассмотрение фазообразования в быстрых реакциях с характерным временем в несколько миллисекунд, к которым относятся реакции горения, требует учета или, по крайней мере, оценки нестационарности процесса образования новой фазы.

В отличие от обычно применяемых методик исследования фазообразования, в которых используются процессы испарения - конденсации индивидуального вещества (см., например, [16]), горение представляет собой сложную химическую реакцию, крайне чувствительную к малым количествам активных примесей: ингибиторов и промоторов [28]. Очевидно, что закономерности воздействия малых добавок ингибиторов на процесс образования новой фазы содержат информацию о механизмах горения и фазообразования, поэтому установление указанных закономерностей весьма актуально. Вместе с тем, задача о фазообразовании в реакции горения является многофакторной и поэтому требует использования ряда допущений, каждое из которых требует специального анализа, поэтому результаты численного моделирования могут носить только качественный характер.

Цель настоящей работы - выявление факторов, определяющих образование пленки в реакции газового горения с тем, чтобы установить процесс, определяющий скорость фазообразования, интерпретация опытных кинетических закономерностей гетерофазного цепного процесса, в том числе перехода между режимами образования пленки и аэрозоля и оценка размеров аэрозольных частиц на основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей, а также установление влияния конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей на закономерности фазообразования в реакции горения на примере окисления ДХС в присутствии активных добавок (ингибиторов) - пропена (C_3H_6) и фреона-12 (CF_2Cl_2).

Экспериментальная часть

Опыты проводили в статических условиях на вакуумной установке, описанной в [29], в интервале температур 383 - 573К при общем давлении от 0.5 до 20 Торр. Использовали обогреваемый цилиндрический кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 20 см (реактор 1), а также цилиндрический кварцевый реактор со съемной крышкой диаметром 12 см и длиной 12 см (реактор 2), описанный в [5]. Реакторы были снабжены электрическими и газовыми вводами, а также оптическими кварцевыми окнами. Последние через каждые 20 воспламенений подвергали повторной полировке. Температуру измеряли с помощью датчика температуры КВА-501 с точностью ± 0.5 К.

Образование аэрозоля регистрировали по рассеянию света под углами 90° (реакторы 1,2) и 180^0 (реактор 2) на частицах образующегося SiO_2. В последнем случае регистрировали ослабление зондирующего луча лазера ЛГН-207А (λ= 632.8 нм) обусловленного образованием аэрозоля. Это излучение регистрировали через коллимированный световод с помощью снабженного ослабителем светового потока ФЭУ-39, сигнал с которого подавали на запоминающий осциллограф С9-6. Схема регистрации для угла 90^0 описана в [5]. Луч лазера, прошедший через реактор, отражался сферическим зеркалом R = 2м и фокусировался обратно в резонатор лазера. Излучение лазера модулировали механическим прерывателем с частотой 3.3 КГц. Рассеянный свет фокусировали на входной щели монохроматора МДР-3, снабженного решеткой 600 штр/мм, и регистрировали ФЭУ-71

(спектральная чувствительность 200-800 нм). Сигнал с ФЭУ-71 подавали на вход усилителей переменного тока У3-29 и затем У2-8. Усилитель У2-8 позволял получить на выходе огибающую переменного сигнала, т.е. постоянный сигнал с постоянной времени ~ 0.1 с; а также осуществлять синхронное детектирование сигнала. Интенсивность сигнала, обусловленного рассеянием зондирующего излучения аэрозолем, служила мерой количества образовавшегося аэрозоля [5]. Для ее регистрации постоянный сигнал с У2-8 подавали на двухлучевой запоминающий осциллограф С9-6 и параллельно на микровольтнаноамперметр Ф-136 и затем на самописец Endim 620.02.

Содержание ДХС в смеси измеряли на полосе поглощения 2300 $см^{-1}$ [30] с использованием описанной выше системы регистрации, при этом в монохроматоре МДР-3 использовали решетку 150 штр/мм. ИК излучение штифта Нернста “Perkin - Elmer”, модулированное механическим прерывателем с частотой 500 Гц, регистрировали фотосопротивлением ФР-611 (PbSe), снабженным резонансным предусилителем, сигнал с которого подавали на У2-8. Сигнал с У2-8 подавали на С9-6. Регистрировали переменный сигнал, огибающая которого представляла собой изменение поглощения ДХС.

Нижний предел самовоспламенения P_1 определяли методом перепуска как среднее между давлениями, при большем из которых воспламенение наблюдается, а при меньшем - нет. Пленки SiO_2 осаждали при инициированном воспламенении смеси ДХС (20%) с кислородом при 298 К (40 воспламенений, общее давление смеси P = 2,7 Торр) на поверхность вакуумного масла ВМ-1 (давление паров 10^{-5} Торр) и на очищенную под вакуумом поверхность металлического галлия (99.999%). Полученную пленку диоксида кремния снимали широким шпателем, обрабатывали диэтиловым эфиром для очистки от масла и помещали между оптических стекол KBr для регистрации ИК-спектров и исследования микроструктуры. Микроструктуру пленок анализировали на просвечивающем микроскопе “Carl Zeiss” (Германия). ИК-спектры пленок регистрировали на двухлучевом ИК-спектрофотометре “Toshiba IR - 435”. Осаждение также проводили на монокристаллические кремниевые пластины (ориентация 100). Пластину диаметром 78 мм устанавливали на печи диаметром 40 мм, нагретой до 50^0С. На пластину устанавливали чашку Петри диаметром 40 мм с целью закрыть центральную часть пластины, нагреваемую печью и обеспечить неравномерный нагрев открытой части пластины. Температура для осаждения пленки на Si была достаточна только вблизи от стенки чашки Петри [31].

Реактор откачивали до 6.10^{-4} Торр, контролируя остаточное давление термопарно-ионизационным вакуумметром ВИТ-2. Использовали O_2, C_3H_6 и CF_2Cl_2 квалификации “х.ч.” Чистоту ДХС контролировали спектроскопически [30]. Предварительно приготовленную смесь ДХС с O_2 (и, при необходимости, C_3H_6 и CF_2Cl_2) напускали в реактор, контролируя давление газоразрядным вакуумметром ВДГ-1.

Результаты и обсуждение

Особенности химического осаждения слоев диоксида кремния.

На поверхность вакуумного масла уже при 293К осаждается однородная пленка SiO_2, в отличие от подложки Si, осаждение пленки диоксида кремния на которую происходит при T > 323К в условиях [31] и настоящей работы. Это означает, что возможность формирования пленки в значительной мере связана со скоростью поверхностной диффузии, которая выше для жидкости. На Рис. 1.1а приведен фрагмент участка пленки. Толщина пленки (~ 150 нм, как можно оценить из этой фотографии) соответствует расчетной для указанных условий [32]. Рассмотрим осаждение SiO_2 на кремниевую пластину. На Рис. 1.1б показан фрагмент пластины при малом увеличении. Справа от затемнения пластина была закрыта чашкой Петри – там осаждения не происходило. Затемнение соответствует образовавшейся пленке золотистого цвета (по таблице цветности ~ 130 –160 нм). Слева от затемнения – покрытие, не проявляющее цветности и соответственно не являющееся пленкой. Эта часть покрытия в отличие от пленки легко царапается волокнами ваты, как видно из Рис.1.1б. В увеличенном виде фрагмент покрытия на левой границе пленки (отмечено стрелкой на Рис.1.1б) показан на Рис.1.1в. Видно, что слой осажденной фазы состоит из кристаллитов субмикронного размера. Однородность покрытия при равномерном нагреве всей пластины проиллюстрирована на Рис. 1.1г.

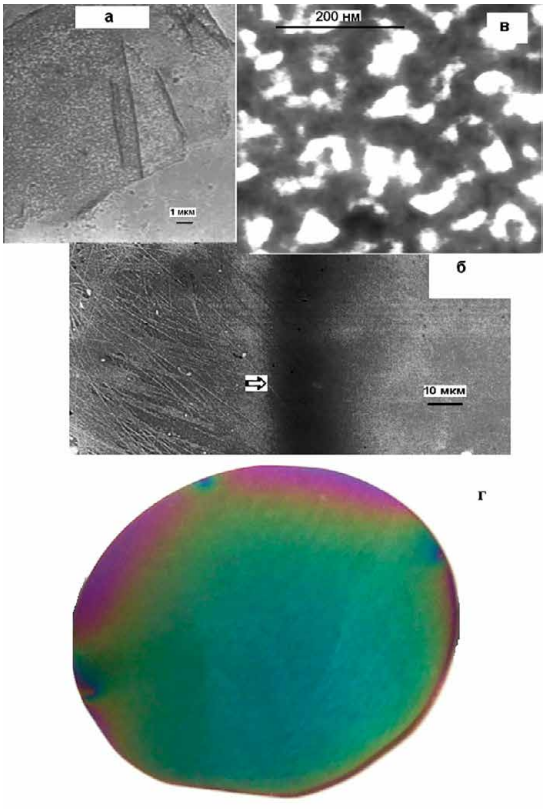


Рис.1.1. Микрофотографии фрагментов покрытий SiO_2 после 40 воспламенений:
а – пленка, осажденная на вакуумное масло;
б, в – пленка и кристаллиты на кремниевой пластине при разном увеличении.
г – однородная пленка на равномерно нагретой до 100°С пластине Si (100) диаметром 78 мм , 160 воспламенений.

Таким образом, на той части подложки, где температура максимальна (~ 323К), образуется пленка; на более холодной части наблюдается превалирующий рост структурных единиц в направлении, перпендикулярном к поверхности. Эти участки поверхности отличаются только температурой. Скорость поверхностной диффузии также меньше на тех участках поверхности, где меньше температура [8]. Можно полагать, что образование пленки на холодных участках пластины затруднено именно вследствие недостаточной скорости поверхностной диффузии. Характерный размер зародышей новой фазы Λ можно оценить как Λ =150 нм / 40 воспламенений ~ 37 Å. Эта величина соизмерима с данными [10], согласно которым конденсация паров металлов на подложке начинается с внезапного появления частиц примерно одинакового размера (средний диаметр 20 – 30 Å).

Следовательно, для возникновения однородной пленки необходимо, чтобы подвижность структурообразующих единиц по поверхности, определяемая скоростью поверхностной диффузии, была достаточно велика. Об этом свидетельствует тот факт, что осаждение пленки на жидкость имеет место при температуре, которая существенно ниже необходимой для осаждения пленки на твердую подложку. При этом и на жидкости и на кремнии осаждается один и тот же материал: ИК - спектры пленок, полученных на поверхности вакуумного масла и кремниевой пластины, существенно не различаются и обладают полосами поглощения при 1110, 800 и 1090, 805 см $^{-1}$ соответственно, принадлежащим связям Si –O– Si и малоинтенсивной полосой при 3400 см$^{-1}$, связанной с поглощением гидроксильных групп.

С другой стороны, в [8] на основании результатов экспериментов по спеканию порошков SiO_2, полученных при гидролизе кремнийорганических соединений, утверждается, что роль поверхностной диффузии при образовании пленки незначительна. Однако это утверждение предполагает осаждение пленки при конденсации именно молекул SiO_2, что, как указано выше (см. также [5]), маловероятно. Строго говоря, конечный твердый продукт окисления ДХС представляет собой полимер, в котором Si : O = 1:2. Согласно [5,33], в образовании пленки при окислении ДХС участвуют структурообразующие единицы, отличающиеся по химическому составу от содержащихся в конечном продукте горения – порошке диоксида кремния. На это указывает также и то, что на поверхность металлического галлия, не смачивающего кварц, однородная пленка осаждается также при 293К, как и на вакуумное масло, которое смачивает кварц. Изложенные результаты свидетельствуют о том, что образование пленки диоксида кремния на поверхности предпочтительнее описывать с помощью механизма двухмерного зародышеобразования.

Представляет интерес качественно проиллюстрировать влияние скорости поверхностной диффузии на скорость изменения радиуса островка R [34]. Эта скорость (см. **Приложение 1**, уравнение(1.23)) определяется потоком адсорбированных частиц к островку

$$F_s \approx - dR/dt = \frac{K_1(R/\mu a).\ (\beta/N_0)\ \mu a\ (J\mu^2 a^2 - n_0 D)}{D\ (K_1(R/\mu a) - (\beta/N_0)\mu a\ K_0(R/\mu a))}$$

где $K_0(x)$ и $K_1(x)$ – модифицированная функция Бесселя и ее производная по аргументу.

β - удельный граничный поток, N_0 – плотность позиций для адсорбции на поверхности подложки, n_0 - плотность насыщенного пара вещества островка, $\mu = \lambda/a$, где λ - длина свободного пробега, a - размер элементарной ячейки решетки материала, на котором происходит конденсация, J – поток конденсирующихся частиц на поверхность, D-коэффициент поверхностной диффузии. Как видно из этого уравнения, что при увеличении коэффициента поверхностной диффузии D, например, с ростом температуры, знаменатель может изменить знак, что физически соответствует переходу от роста в направлении, перпендикулярном поверхности, к образованию пленки. На Рис.1.2 приведены зависимости F_s от температуры.

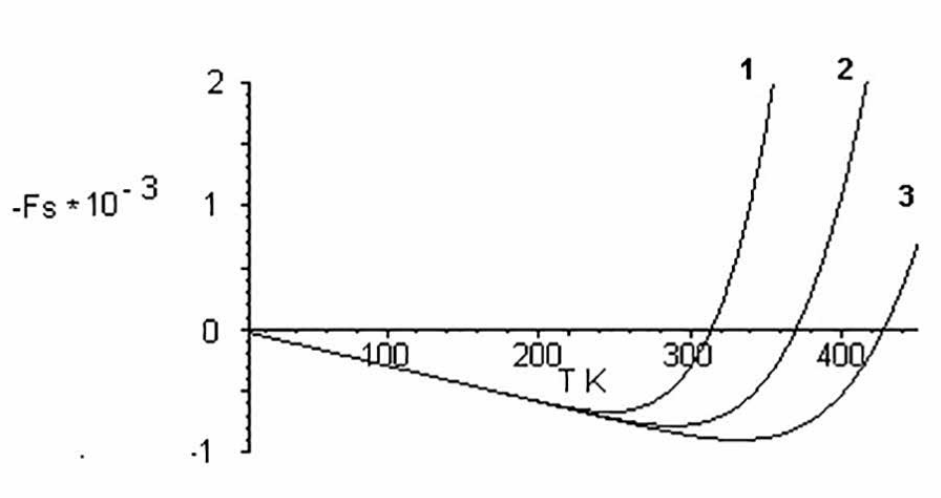


Рис.1.2. Зависимости скорости роста островка от температуры согласно уравнениям (1.23),(1.24) Приложения 1. E = 6 (1), 7 (2), и 8 ккал/ моль (3), остальные параметры приведены в Приложении 1.

Видно, что скорость роста островка меняет знак очень резко в согласии с экспериментально наблюдаемым критическим переходом от кристаллитов к образованию равномерной пленки [31]. Из Рис.1.2 видно также, что с увеличением коэффициента поверхностной диффузии D температура перехода к образованию пленки уменьшается. Это согласуется с опытным фактом: на поверхность вакуумного масла пленка SiO_2 осаждается при 293К, а на поверхность Si – при T > 323К [31].

Кинетические закономерности фазообразования.

На Рис.1.3 приведены экспериментальные результаты по одновременной регистрации расходования ДХС по поглощению ИК-излучения при 2300 $см^{-1}$ и образования аэрозоля по рассеянию под углом 180^0.

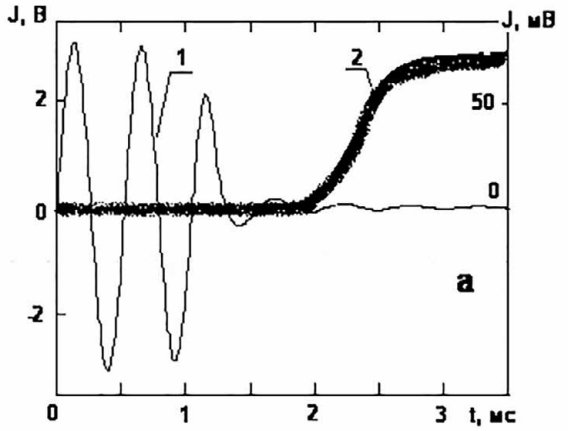


Рис.1.3. Кинетика изменения концентрации ДХС (1) по поглощению ИК-излучения при 2300 $см^{-1}$ и аэрозоля (2) по рассеянию излучения на длине волны 632.8 нм под углом 180° при инициированном воспламенении ДХС + O_2 при P= 6 Торр, φ=0.25.

Видно, что частицы аэрозоля, способные рассеивать излучение на длине волны 632.8 нм, образуются к тому моменту, когда горючее (ДХС) израсходовалось практически полностью. Полученный результат согласуется с тем фактом, что максимальная интенсивность хемилюминесценции электронно-возбужденных частиц SiO*, определяющая время достижения максимальной скорости реакции при окислении ДХС достигается не только раньше, чем возникает светорассеяние на частицах SiO_2 [5], но и раньше максимальной интенсивности излучения в видимой области, обусловленной дефектами =Si: и Si+ [9].

Известно, что в постоянном электрическом поле (в отсутствие разряда), приложенном до воспламенения, концентрация аэрозоля резко уменьшается, однако при этом кинетические закономерности воспламенения не изменяются [29]. Следовательно, можно полагать, что фазообразование не оказывает заметного влияния на скорость процесса гетерогенной гибели активных центров горения, поскольку максимальная скорость горения в газе достигается раньше, чем в объеме в сколько-нибудь существенных количествах возникает новая поверхность, определяемая содержанием дисперсных частиц твердой фазы. Поэтому при качественном расчете (см. ниже) эффективную константу скорости гетерогенной гибели определяли из величины нижнего предела воспламенения (P_1) [33].

Особенности образования аэрозоля SiO_2 в присутствии CF_2Cl_2 и C_3H_6.

На Рис. 1.4 приведены результаты опытов по самовоспламенению ДХС + O_2 в присутствии CF_2Cl_2 (мыс полуострова ~ 323К) и пропена (мыс полуострова ~ 453К). При сложной форме сигнала рассеяния, обусловленной перемешиванием облака образовавшегося аэрозоля конвективными

потоками газа [5], в качестве максимального значения использовали первый во времени максимум интенсивности сигнала рассеяния (I_p), характеризующий количество частиц аэрозоля в объеме непосредственно после воспламенения. Величины I_p поделены на парциальное давление ДХС для приведения к одинаковым условиям. Очевидно, что фазообразование имеет место только если давление горючей смеси превышает нижний предел самовоспламенения P_1.

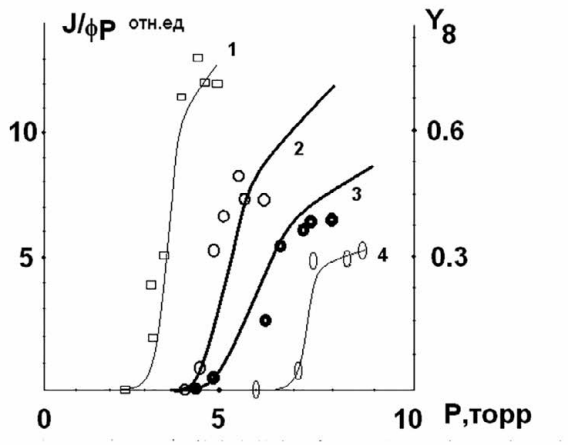


Рис.1.4. Зависимости максимального количества аэрозоля от общего давления при при 388 (1), 473 (2), 523 (3), 573К (4); P_1 = 0.8 (3), 1.5 (1), 2.4 (4), 3.8 Торр (2); 1 и 3 - 31%ДХС + 5.9% CF_2Cl_2 + O_2; 2,4 - 28%ДХС + 3.0% C_3H_6 + O_2. Точки- эксперимент, 1,4 – обработка методом наименьших квадратов, 2,3 – расчет. t0=0, t1= N = 6000, t0, t1 - пределы интегрирования, N - число шагов интегрирования. Из значений P_1 для смесей без ингибитора вычислено значение $k_{гет}$ =420 и 610 $с^{-1}$ при 473 и 523 К соответственно.

Из Рис.1.4 видно, что закономерности фазообразования в присутствии добавки определяются величиной P_1, т.е. природой добавки. Видно также, что с увеличением начальной температуры T_0 количество образовавшегося в объеме аэрозоля (если считать его приблизительно пропорциональным интенсивности сигнала рассеяния) заметно уменьшается в присутствии обеих добавок. Такое явление было нами ранее обнаружено при окислении ДХС в присутствии добавки SF_6 [33]. С ростом T_0 давление, соответствующее началу образования аэрозоля, также увеличивается. Экспериментально обнаруженное уменьшение количества образовавшегося в объеме аэрозоля с увеличением T_0, можно интерпретировать с использованием уравнения (37) (см. **Приложение 2**), или на примере хорошо его аппроксимирующего классического выражения для скорости **j** образования критических зародышей [10] :

$$\mathbf{j}\ (см^3/с) = \frac{\chi S}{\rho}\left(\frac{2\sigma . M}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{p}{RT}\right)^2 N^{3/2} \exp\left[-17.6\left(\frac{M}{\rho}\right)^2\left(\frac{\sigma}{T}\right)^3\frac{1}{\ln^2 S_3}\right] = A \exp\left(-B/\ln^2 S_3\right)$$

где χ − коэффициент конденсации (вероятность того, что молекула пара, ударившись о поверхность комплекса, на ней и останется), ρ − плотность конденсата, p - давление пара конденсирующегося вещества (Торр), σ - поверхностное натяжение, M - молекулярная масса, R – газовая постоянная, N – число Авогадро. Очевидно, что с увеличением начальной температуры возрастает равновесное давление паров $p_0(T)$ образующейся новой фазы. Это приводит к уменьшению величины гомогенного пересыщения $S_3 = p/p_Г$

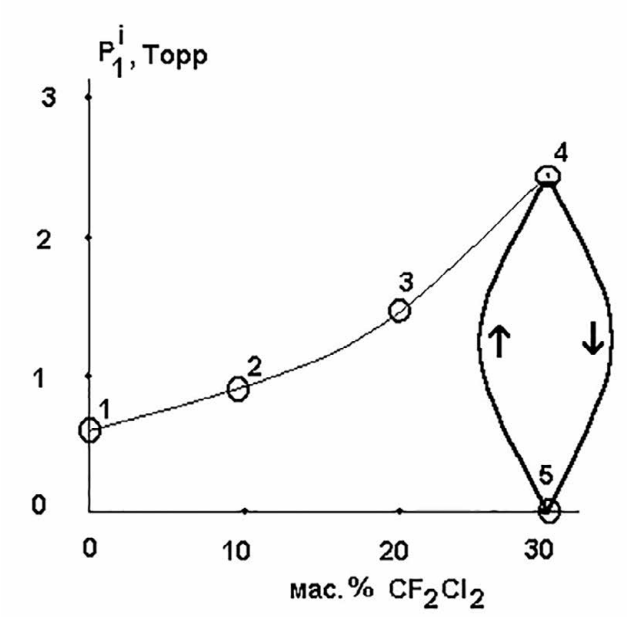


Рис.1.5. Обратимое химическое модифицирование поверхности при воспламенении 20% ДХС + O_2 с добавками фреона –12. Зависимость нижнего предела инициированного воспламенения P_1^i от содержания фреона –12. T = 293 K.

Точки 1 – 5 – положение P_1^i при каждом последующем воспламенении. Переход 4 → 5 соответствует обработке реактора инициированным воспламенением смеси 18%ДХС+ O_2 + 31.8% фреона-12, при этом в точке 5 P_1^i=0, поскольку имеет место самовоспламенение. Переход 5 → 4 соответствует обработке реактора атмосферным воздухом.

Таким образом, высокая реакционная способность дисперсного порошка, образующегося при определенной концентрации CF_2Cl_2, восстанавливается после каждого последующего воспламенения. Поскольку увеличение скорости зарождения реакционных цепей не влияет на величину P_1 в цепной реакции с линейным разветвлением [28], обнаруженное явление является дополнительным аргументом в пользу включения в реакционную схему нелинейного разветвления цепей (см. ниже). Не исключено также гетерогенное развитие реакционных цепей [36]. Укажем при этом на возможную роль реакций молекул CF_2Cl_2с поверхностными дефектами аэрозоля =Si: и Si+ [9]. Из изложенного следует, что использование явления обратимого химического модифицирования поверхности продуктами разветвленно-цепной реакции представляет собой действенный инструмент воздействия на кинетику газового горения [36].

Модель фазообразования в процессе горения.

Ниже ряд экспериментальных данных, в том числе полученных в настоящей работе, сопоставлен с результатами расчетов. Расчет не претендует на количественный характер и имеет целью выявить факторы, определяющие зависимость кинетики фазообразования от условий опыта. Блок гомогенных реакций и их констант скорости в кинетической схеме, включающей образование аэрозоля в цепной реакции, аналогичен приведенному в [5, 33]. Фазообразование описывали на основе нестационарной теории зародышеобразования [24, 25, 37] (см. **Приложение 2**). Критические зародыши еще можно рассматривать в качестве газовой фазы и определять их концентрацию таким же образом, как и прочих газофазных компонентов. Это же относится и к двухмерному газу на поверхности. В дальнейшем происходит конденсационный рост новой фазы на уже образовавшихся зародышах (см. **Приложение 3**). Опишем эту одномерную кинетическую модель, отражающую в общих чертах основные закономерности окисления ДХС. Использовали безразмерные концентрации Y_i газофазных компонентов A_i реакции, нормированные к исходной концентрации исходного вещества ДХС $[A_1]_0$ ($см^{-3}$) - $Y_i = [A_i]/ [A_1]_0$ и для поверхностных компонентов $Y_j = L[A_j]/ [A_1]_0$, где L- отношение поверхности к объему реактора ($см^{-1}$). Безразмерное время составляет $\tau = k_1^0[A_1]_0 t$, где $k_1^0 = 4.10^{-11}$ $см^3.с^{-1}$ [38]. Кинетическая схема включает следующие реакции [5] :

$$A_1 \rightarrow .A_0 + \text{продукты} \qquad k_0 = 10^{-6}\ с^{-1} \qquad (1.1)$$

Лимитирующей стадией звена цепи является реакция линейного разветвления с константой скорости $k_1^0\ e^{-\varepsilon/T}$, где $\varepsilon = 6.6/R$ (ккал/моль.К) [38]. Суммарная реакция (реакция продолжения цепей с участием молекул окислителя считается очень быстрой) может быть записана в виде:

$$A_0 + A_1 \rightarrow 2\,A_0 + A_2\,, \qquad (1.2)$$

где A_2 - промежуточный продукт. Выделение тепла (образование Si - O связи) происходит в звене реакционной цепи. Уравнение теплового баланса записывали в виде [39]:

$$dT/dt = (Q/c_p\,\rho)\,W(T) - \alpha\,(L/c_p\,\rho)(T-T_0) \qquad (1.3)$$

где Q - тепловой эффект (170 ккал/моль [40]), c_p -теплоемкость смеси (0.25 кал/(г/К) для O_2 [41]), α - коэффициент теплоотдачи, W(T) - скорость реакции, ρ - плотность. Для оценки α использовали соотношение [39]:

$$\alpha = \delta\,\varepsilon\,\lambda/\,(Lr^2)$$

где r - радиус реактора, e - основание натуральных логарифмов, δ - критический параметр (2.00 для реактора цилиндрической формы), λ - коэффициент теплопроводности смеси, который полагали равным λ (O_2) [41]. Было показано, что учет изменения теплоемкости смеси в ходе реакции, как это сделано в [5], слабо влияет на результаты расчета в согласии с тем, что ДХС расходуется раньше, чем в объеме возникает светорассеяние на частицах аэрозоля (Рис.1.3), поэтому такой учет не проводили.

Нами приняты во внимание результаты работы [9], где показано, что сверхравновесная эмиссия заряженных частиц вызвана рекомбинацией активных частиц, образующихся в процессе горения, на поверхности аэрозоля. Поэтому реакционная схема отличается от предложенной в [5], в кото-

рой рассматривали конденсацию на заряженных частицах, образующихся в процессе хемиионизации [29,42].

$$A_0 + A_2 \rightarrow A_3 + \text{продукты} \quad k_2^0.e^{-3000/T}\ \text{см}^3.\text{с}^{-1}, \qquad (1.4)$$

Затем A_2 взаимодействует с A_3 с образованием A_4 (центра конденсации). Считается, что в конденсации участвует только A_4.

$$A_2 + A_3 \rightarrow A_4 \rightarrow A_4\downarrow + A \qquad (k_3 = 10^{-12}\ e^{-3000/T}\ \text{см}^3\ \text{с}^{-1}), \qquad (1.5)$$

Безразмерная концентрация А описана переменной Y.

Процесс полимеризации олигосилоксанов в газовой фазе практически не изучен и имеющегося в литературе материала недостаточно для строгого анализа. Приведенные реакции (1.4), (1.5) моделируют начальные стадии процесса полимеризации. Количество вещества, конденсированного в аэрозоль, описано переменной Y_8.

Поскольку при горении моносилана и ДХС обнаружено долгоживущее промежуточное вещество, промотирующее воспламенение [35], в кинетическую схему включено нелинейное разветвление цепей (в обобщенном виде) :

$$A_0 + A \rightarrow 2\ A_0 + \text{продукты} \qquad k_4^0.e^{-3000/T}\ \text{см}^3\ \text{с}^{-1} \qquad (1.6)$$

при этом величину k_4^0 при расчетах принимали 10^{-12} см^3 моль$^{-1}$ с$^{-1}$. Вклад этой реакции становится существенным при T > 373К, т.е. блоки гомогенных реакций в настоящей работе и [5,33] для 293К по существу весьма близки.

Блок гетерогенных процессов представлен следующим образом. Полагали, что поверхность однородна по отношению к A_1, при этом рассматривали только адсорбционный поток частиц A_4 на поверхность (в [5] рассматривали адсорбцию A_3).

$$A_1 + [S] \rightarrow [A_5]_S \quad k_5 = 10^{-12}\ \text{см}^3\ \text{с}^{-1}\ \ [8] \qquad (1.7)$$

Укажем, что отсутствие в литературе данных по адсорбции ДХС в исследуемом интервале температур не позволяет конкретизировать модель хемосорбции.

Поток A_0 на поверхность описывается эффективной константой скорости гетерогенной гибели $k_{гет}^{эф}$ [5].

$$A_0 + [S] \rightarrow [A_6]_S \quad k_{гет}^{эф} \qquad (1.8)$$

$$[A_5]_S + [A_6]_S \rightarrow [A_7]_S \qquad k_6^0.e^{-1500/T}\ \text{см}^2.\text{с}^{-1} \qquad (1.9)$$

Вещество A_7 конденсируется в пленку по приведенным выше реакциям (количество вещества A_7 в пленке описывается переменной Y_9).

Прежде чем перейти к анализу кинетических закономерностей образования аэрозоля на основе подхода, рассмотренного в **Приложении 2**, оценим величину временной задержки τ_3, определяющей время установления стационарной скорости образования зародышей новой фазы в исследуемой реакционной системе. Для этого воспользуемся уравнением (37) и численными оценочными значениями входящих в него параметров, приведенных в **Приложении 2**. На рис.1.6 приведены трехмерный график в координатах $\mathbf{J_3}$ – t – T и его проекция на плоскость t – T.

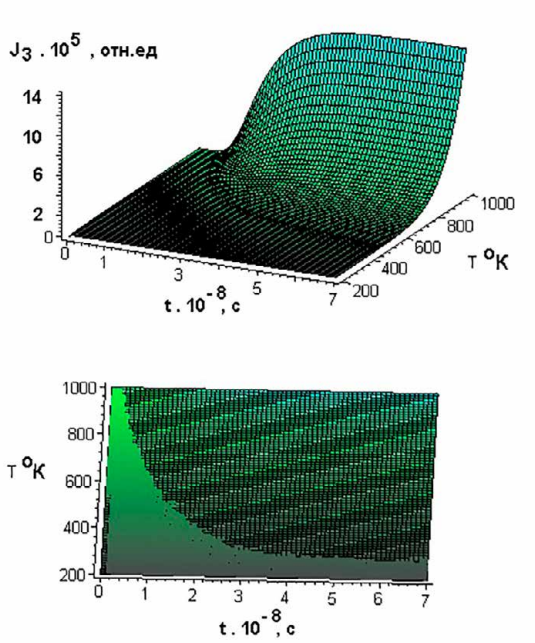


Рис.1.6. Расчетные зависимости скорости гомогенного зародышеобразования $\mathbf{J}_3$ от времени t и температуры T согласно уравнению (1.37), n = 500 и проекция графика на плоскость t – T.

Легко убедиться, что оценка дает время задержки $\tau_3 \sim 10^{-7}$ с для всего интервала значений T. Полученная оценка находится в согласии с получаемыми на основе других подходов (см. например, [37]), к решению нестационарного кинетического уравнения зародышеобразования (уравнение (1.29), **Приложение 2**). Это время много меньше, чем характерное время газовой реакции, составляющее для горения ДХС несколько миллисекунд. Полученный результат дает нам основание не учитывать нестационарный член в (1.37) (**Приложение 2**) для реакции окисления ДХС. Тогда уравнение (1.37) для скорости зародышеобразования принимает вид:

$$\mathbf{J}\ (\text{см}^{-3}\ \text{с}^{-1}) = fo.(D/K)\ \omega\ ch[\omega\ (1-g^*/K)] / sh(\omega)) \qquad (1.10)$$

Скорость трехмерного (объемного) зародышеобразования $\mathbf{J}_3$ определяли, подставляя D_3, K_3, ω_3 и $f_0 = [Y_4]$ в (10), скорость двухмерного зародышеобразования $\mathbf{J}_2$ определяли, подставляя D_2, K_2 , ω_2 и $f_0 = [Y_7]$ в (10) (см. **Приложение 2**).

Приведенной выше реакционной схеме соответствует следующая система дифференциальных уравнений ($B_0 = k_1^0 \varphi P.10^{19}/T_0$, ρ - плотность конденсата):

$$dY_0/d\tau = Y_1 k_0/B_0 + Y_0.Y_1.e^{-\varepsilon/T} - Y_0.k_{\text{гет}}^{\text{эф}}/B_0 + 2.k_4^0.e^{-3000/T}.Y_0 Y/k_1^0 - k_{In}[In]Y_0/k_1^0 \qquad (1.11)$$

В кинетическую схему введена реакция обрыва цепей на молекулах добавки (C_3H_6 и CF_2Cl_2) с константой скорости K_{In}, которую определяли из измеренных значений P_1 в присутствии добавки ; [In] – отношение концентрации ингибитора к концентрации ДХС в исходной смеси.

$$dY_1/d\tau = - k_0 Y_1 / [A_1] - Y_0 . Y_1 e^{-\varepsilon/T} \quad (1.12)$$

$$dT/d\tau = 10^4 \varphi Y_0 Y_1 e^{-\varepsilon/T} - 1200 (T-T_0) / B_0 \quad (1.13)$$

$$dY_2/d\tau = Y_0 Y_1 e^{-\varepsilon/T} - k_2^0 e^{-3000/T} Y_0 Y_2 / k_1^0 - k_3 Y_2 Y_3 / k_1^0 \quad (1.14)$$

$$dY_3/d\tau = k_2^0 e^{-3000/T} Y_0 Y_2 / k_1^0 - k_3 Y_2 Y_3 / k_1^0 \quad (1.15)$$

$$dY_4/d\tau = k_3 Y_2 Y_3 / k_1^0 - (RT/2\pi M)^{1/2} Y_{11} (Y_7 - 3.4\ 10^{-4} e^{-16500/T}/B_0)/B_0 - k_5 Y_4 / B_0 - \mathbf{J_3}/(k_1^0 [A_1]_0^2) \quad (1.16)$$

Отметим, что большая крутизна зависимостей накопления аэрозоля от P при самовоспламенении, чем в случае инициированного воспламенения, обусловлена вкладом нелинейного разветвления цепей ($A_0 + A \rightarrow 2A_0$), возрастающим при увеличении температуры (ср. Рис.3 из [5] и Рис.1.3 из настоящей работы).

$$dY_5/d\tau = k_5 Y_4 / B_0 - k_6^0 e^{-3000/T} Y_5 Y_6 / (L k_1^0) \quad (1.17)$$

$$dY_6/d\tau = Y_0 k_{\text{гет}}^{\text{эф}} / B_0 - k_6^0 e^{-1500/T} Y_5 Y_6 / (L k_1^0) \quad (1.18)$$

$$dY_7/d\tau = k_6^0 e^{-1500/T} Y_5 Y_6 / (L k_1^0) - (RT/2\pi M)^{1/2} Y_{13} (Y_7 - 10^{-10} e^{-1500/T})/B_0 - \mathbf{J_2}/(L k_1^0 [A_1]_0^2) \quad (1.19)$$

Кинетика образования аэрозоля описывается следующим соотношением:

$$dY_8/d\tau = \mathbf{J_3} / (k_1^0 [A_1]_0^2) \quad (1.20)$$

а кинетику гетерогенного фазообразования описывает уравнение:

$$dY_9/d\tau = \mathbf{J_2} / (L k_1^0 [A_1]_0^2) \quad (1.21)$$

Следующие уравнения описывают процессы роста зародышей (см. **Приложение 3**). Полагается, что лимитирующей является кинетика конденсации:

$$dY_{10}/d\tau = (RT/2\pi M)^{1/2} (Y_4 - 3.4\ 10^{-4} e^{-16500/T}/B_0)/(B_0 \rho N) \quad (1.22)$$

Y_{10} - радиус сферической частицы аэрозоля, на которую проходит конденсация, см,

$$dY_{11}/d\tau = 4\pi Y_{10}^2 \mathbf{J_3} \quad (1.23)$$

Y_{11} – общая площадь поверхности сферических частиц на единицу объема, $см^2/см^3$,

$$dY_{12}/d\tau = (RT/2\pi M)^{1/2} (Y_7 - 10^{-10} e^{-1500/T})/(B_0 L \rho N) \quad (1.24)$$

Y_{12} - радиус круговой двумерной частицы, на которую проходит конденсация, см,

$$dY_{13}/d\tau = 2\pi Y_{13} \mathbf{J_2} \quad (1.25)$$

Y_{13} - общая длина границы круговых частиц на единицу поверхности, $см/см^2$.

Уравнения (1.17) - (1.19), (1.21), описывающие гетерогенные процессы, были включены в схему для того, чтобы убедиться, что и в случае адсорбции исходного вещества рассчитанная кинетика образования аэрозоля качественно описывает наблюдаемые на опыте закономерности.

Отметим, что использование нестационарной теории (**Приложение 2**) позволяет рассчитать предэкспоненциальный множитель для двухмерного зародышеобразования на основе известных из опыта параметров без грубых приближений, сделанных в [5,33]. Укажем, что величины констант скорости $k_2^0 . e^{-3000/T}$ и $k_3^0\ e^{-3000/T}$ $см^3\ с^{-1}$ определяют максимальное количество образующегося аэрозоля (Y_{8max}). Как показывает расчет, выбор констант k_2^0 и k_3^0 с учетом того, что обе относятся к быстрым радикал - радикальным реакциям, не изменяет положения точки перегиба на кривой $Y_{8\,max}$ - P, но меняет только ее масштаб по оси ординат, т.е. не влияет на качественные результаты численного моделирования.

Сравнение экспериментальных данных с расчетом.

Систему (1.11) - (1.21) исследовали численно. Использовали параметры, известные для реакции окисления ДХС, неизвестные параметры оценивали (при этом их выбранные значения соответствуют [5], если не оговорено специально). В этом смысле, так же, как и в [5], можно судить лишь о возможности качественного согласия поведения решений с экспериментальными закономерностями. Уравнения (1.11) – (1.25) интегрировали методом Рунге-Кутта четвертого порядка. Начальные условия $Y_1 = 1$, $Y_i = 0$, $\varphi = 0.28$.

Отметим, что рассчитанные периоды индукции вблизи нижнего предела самовоспламенения в исследованном интервале T при диаметре реактора 4 см и заданных выше параметрах согласуются с экспериментально наблюдаемыми [38]. Рассчитанный саморазогрев в этих условиях достигает ~ 900К, что также согласуется с результатами проведенных нами измерений [40]; характерное время реакции составляет несколько миллисекунд в согласии с [5, 29-31].

Рассмотрим кинетику процесса фазообразования. Из приведенных на Рис. 1.7а расчетных данных следует, что в согласии с [5, 29] и Рис.1.3, исходное вещество исчезает из реакционного объема на ~ 90%, когда в объеме появляется аэрозоль.

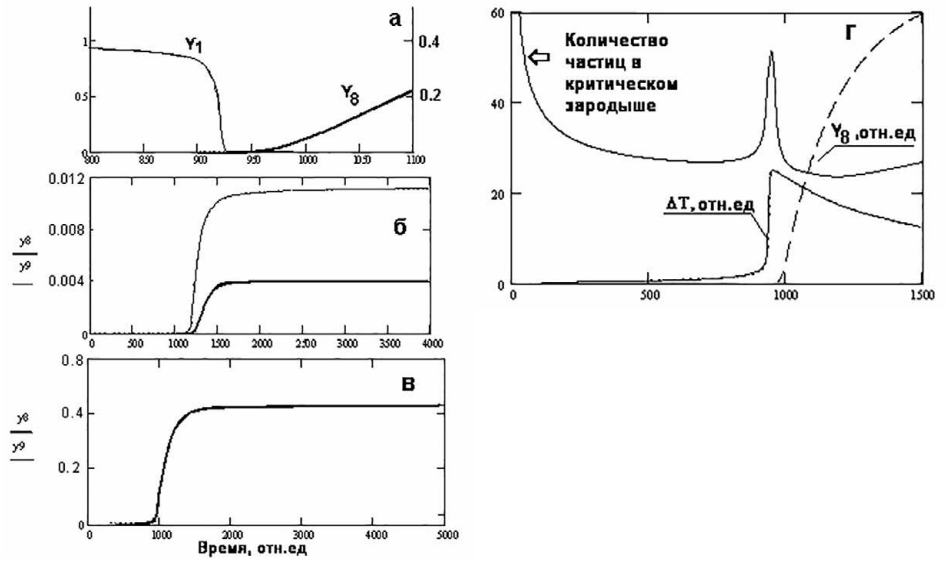


Рис.1.7. Кинетика инициированного воспламенения (а – в), изменения саморазогрева (г) и числа частиц (N_{KP}) в критическом зародыше. φ=0.48 (а-в) и 0.3 (г); P = 2.17 (а,б,г) и 1.8 Торр (в). Y_8 – объемная концентрация аэрозоля, Y_9 - поверхностная концентрация новой фазы. Прочие параметры те же, что и на Рис.1.2.

Отметим, что выражение для $\mathbf{J_2}$ “не отличает” образование равномерной пленки от других поверхностных структур. Поэтому был промоделирован переход от гомогенного к гетерогенному фазообразованию в тех условиях, когда на поверхности образуется только пленка [32]. В [32] давление 1.8 Торр смеси ДХС с O_2 (1:1) при 403К (инициированное воспламенение) было

оптимальным для получения пленки. Повышение давления приводило к образованию аэрозоля. Действительно, в согласии с опытом (Рис. 1.7б) видно, что и по расчетным данным гетерогенное фазообразование превалирует над гомогенным. Однако повышение общего давления на 0.5 Торр уже приводит к изменению режима образования новой фазы (Рис 1.7в), в этом случае количество аэрозоля превышает количество осажденного вещества.

Таким образом, переход от гетерогенного к гомогенному фазообразованию определяется более резкой температурной зависимостью скорости гомогенного фазообразования и не носит критического характера. Отметим, что, с другой стороны, переход от образования кристаллитов на поверхности к образованию пленки является критическим по существу (см. выше).

Для иллюстрации корректности сделанного допущения о возможности применения нестационарной теории зародышеобразования на Рис.1.7г представлена зависимость изменения числа частиц **g*** в критическом зародыше при инициированном воспламенении ДХС с O_2 в условиях, близких к указанным на Рис.1.7в. Видно, что в условиях принятой модели **g* >> 1** в течение всего процесса воспламенения. Количество частиц в критическом зародыше рассчитывали по формуле [11]

$$\mathbf{g^*} = 36\pi\, N/\ln^3 S_3\, (2\sigma/(3RT))^3 (M/\rho)^2$$

S_3 определяли согласно **Приложению 2.**

Очевидно, что дальнейшая конкретизация механизма окисления ДХС требует установления природы элементарных реакций разветвления и продолжения реакционных цепей, обеспечивающих осуществление звена реакционной цепи, схематично представленного в кинетической модели. Согласно кинетическим данным [29, 30, 35, 38] можно лишь утверждать, что в реакции разветвления участвует молекула ДХС (что отражено в схеме), а также, что в осуществлении звена реакционной цепи принимают участие радикалы SiO и $SiCl_2$.

Рассчитанные значения Y_{8max} (параметра, характеризующего максимальную концентрацию аэрозоля в рамках сделанных выше допущений) в зависимости от общего давления для соответствующих начальных условий приведены на Рис. 1.4. Видно, что результаты расчета качественно правильно описывают зависимости Y_{8max} от температуры и общего давления. Как было указано выше, причиной уменьшения количества образовавшегося аэрозоля с повышением T_0 является возрастание равновесного давления паров $p_0(T)$ образующейся новой фазы, что и подтверждает расчет. Расчет подтверждает также и то, что наблюдаемая более резкая зависимость **J**/φP от общего давления по сравнению с инициированным воспламенением [5] может быть описана на основе учета реакции нелинейного разветвления цепей (1.6). Вместе с тем, качественный характер расчета не позволяет описать экспериментально наблюдаемый рост величины начального давления появления аэрозоля с увеличением T_0.

Добавки ингибитора C_3H_6, повышающие P_I [43], обусловливают более высокое начальное давление появления аэрозоля как по сравнению со смесью в отсутствие добавок, так и в присутствии CF_2Cl_2, и это давление тем больше, чем выше эффективность и содержание ингибитора. Величины эффективных констант скорости ингибирования k_{In}, определенных по увели-

чению P_1 в присутствии добавки по сравнению с неингибированной смесью [40] составили 5.10^{-14} и 7.10^{-13} см^3 с$^{-1}$ при 293 К для CF_2Cl_2 и C_3H_6 соответственно. Настолько сильное различие k_{In} указывает на то, что на молекулах пропена обрываются те активные центры реакционных цепей, реакция которых с CF_2Cl_2 медленна. Такими активными центрами могут быть радикалы дихлорсилилена $SiCl_2$, обнаруженные в этом процессе. Они не взаимодействуют с предельными углеводородами, однако реагируют с пропеном с константой скорости (5± 0.4) 10^{-13} см^3 с$^{-1}$ [44]. Это предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Рассчитанный средний размер частиц аэрозоля находится в качественном согласии с экспериментальными данными. В [33] было показано, что в присутствии SF_6 образуются частицы аэрозоля размером до 150 нм, и максимум распределения частиц по размеру составляет ~ 6 мкм, в то время как в отсутствие добавки максимум распределения составляет ~ 10 мкм (Рис.1.8, использован Рис.6 из [33]). Рассчитанные величины среднего радиуса частиц (Y_{10}) при временах t, соответствующих стационарным значениям Y_{10}, составляют соответственно 7 и 9.5 мкм (Рис.1.8).

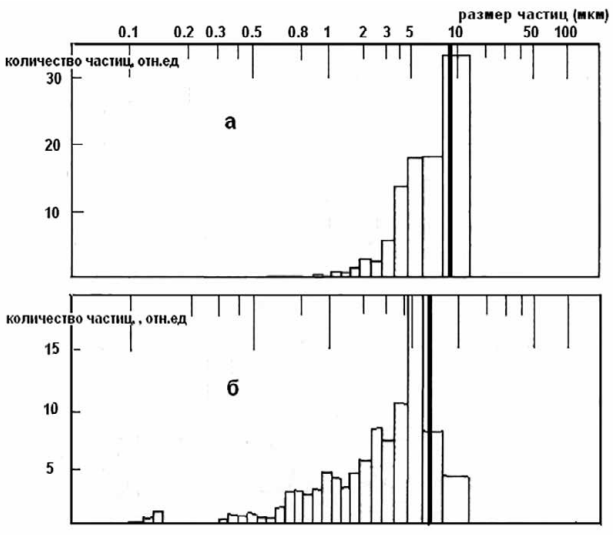


Рис.1.8. Седиментограммы образцов порошка диоксида кремния [33] при 5 Торр, 573 К. Жирные вертикальные прямые – расчет при 7.8 Торр и 420 К.
а) эксперимент 20% ДХС в O_2 ;
б) эксперимент 11% ДХС +O_2 + 4.8% SF_6 + 3% активной добавки, реагирующей с константой скорости $2.2.10^{-12}$ см^3/с [33].

Таким образом, проведенный расчет качественно показывает, что наличие ингибитора в реакционной смеси, т.е. увеличение скорости обрыва реакционных цепей в присутствии активной добавки, обеспечивает уменьшение среднего радиуса частиц аэрозоля. Отметим, что молекулы добавки могут также взаимодействовать с дефектами образующихся наночастиц (например, =Si: и Si+ [9]), что в дальнейшем препятствует их росту и конденсации. Видимо, это следует учесть при оптимизации кинетической модели.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Кинетика роста (растворения) отдельного островка за счет поверхностной диффузии [34,45]. Пусть изменение размеров островка происходит вследствие диффузии адсорбированных частиц в радиальных направлениях к его основанию или от него. Вычислим поток частиц к островку $F_s = -D\ \partial n(r)/\partial r \mid_{r=R}$ (D – коэффициент поверхностной диффузии, n(r) – концентрация адсорбированных частиц, R – радиус островка) на основании решения уравнения для стационарного распределения двумерной плотности частиц:

$$\mu^2((1/r)\ \partial n(r)/\partial r + \partial^2 n(r)/\partial r^2) - n(r)/a^2 + J\ \mu^2/D = 0 \qquad (1.26)$$

В этом уравнении $\mu = \lambda/a$, где λ - длина свободного пробега, a - размер элементарной ячейки решетки материала, на котором происходит конденсация, J – поток конденсации на поверхность. Уравнение удовлетворяет граничным условиям

$$n(\infty)=J\mu^2a^2/D, \qquad D\ \partial n(r)/\partial r \mid_{r=R} = \beta/N_0.(n(R)-n_0)$$

Второе граничное условие учитывает сопряжение диффузионного и граничного потоков вдоль периметра основания островка, при этом β - удельный граничный поток, N_0 – плотность позиций для адсорбции на поверхности подложки, n_0 - плотность насыщенного пара вещества островка. Величина потока F_s, полученная из решения (1.22) с данными граничными условиями имеет вид (1.23),

где $K_0(x)$ и $K_1(x)$ – модифицированная функция Бесселя и ее производная по аргументу. Величину μ в уравнении (I) можно оценить по формуле [46]:

$$\mu = \frac{\pi^2\ (2m)^{1/2}\ kT\ M\ u^3\ \mathrm{cth}^2(\xi)}{8\ V^{5/2}\ \xi^5} \qquad (1.27)$$

$$\xi = \pi^2 / \ln(16V/kT) \qquad (1.28)$$

где m – масса адсорбированной частицы, M – масса атомов элементарной ячейки, u – скорость звука, V – энергия активации адсорбции, k – постоянная Больцмана. Укажем, что величины μ, рассчитанные по (1.27), возрастают с температурой по закону, близкому к линейному.

Изменение радиуса островка R связано с потоком адсорбированных частиц соотношением [34]:

$$1/2\ d(R^2)/dt \approx -F_s\ w$$

где w – молекулярный объем вещества островка. Для грубой оценки поведения dR/dt в дальнейшем будем считать, что скорость изменения радиуса островка пропорциональна $-F_s$ и примем в уравнении (1.23) согласно [34] $D = 0.002\ \exp(-E/RT)$ см c^{-1}, $J = 10^6$ $см^{-2}$ c^{-1}, $n_0 = 10^2$ $см^{-2}$, $\beta = 10^{10}$ $см^{-1}$ c^{-1}, $N_0 = 10^{10}$ $см^{-2}$, $a = 10^{-7}$ см, и в уравнении (1.24) согласно [46] $m = 3.10^{-23}$ г , $M = 3.10^{-22}$ г, V = 6 ккал/моль, $u = 5.10^5$ см c^{-1}.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Скорость зародышеобразования. Нестационарное распределение зародышей новой фазы по размерам характеризуется функцией распределения f(g,t), удовлетворяющей следующему дифференциальному уравнению [24]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g}\left(D \frac{\partial f}{\partial g}\right) + \frac{1}{kT}\frac{\partial}{\partial g}\left(D f \frac{\partial \Delta G}{\partial g}\right) \qquad (1.29)$$

где D – коэффициент диффузии в пространстве размеров, удовлетворяющий соотношению [25]:

$$D = (4\pi)^{1/3} (3 v g)^{2/3} P/(2\pi mkT)^{1/2} \qquad (1.30)$$

Здесь t – время, g – количество молекул в зародыше, k – постоянная Больцмана, T –температура (K), ΔG – энергия Гиббса образования трехмерного зародыша, v и m – молекулярный объем и масса конденсирующихся молекул, P – давление пара конденсирующейся фазы. Если рассматривать g только вблизи критического размера ($g \approx g^*$) с учетом того, что $[\partial \Delta G/\partial g]_{g=g^*} = 0$ [25] и полагать величину D слабо меняющейся [47], уравнение (1.22) приводится к виду:

$$\partial f/\partial t = D (\partial^2 f/\partial g^2) - A f \qquad (1.31)$$

где $A = D (8/9) (\pi\sigma/kT) (r^{*2}/g^{*2})$ (1.32)

где r* – радиус критического зародыша, определяемый выражением [25]

$$r^* = (3vg^*/(4\pi))^{1/3} \qquad (1.33)$$

Решать (1.28) (с учетом того, что как только зародыш новой фазы достиг размера K молекул, он растет так быстро, что f(K,t) =0 для всех t) следует при очевидных начальных

$$f(g,0) = 0,\ 0 < g \le K\ ;\ f(0,0) = fo$$

и граничных условиях

$$f(K, t) = 0\ ;\ f(0, t) = fo$$

При этом будем полагать, что g* = (¾) K [47]. Решение (1.31) получают с использованием преобразования Лапласа [47]:

$$f(g,t)=fo.sh[\omega(1-g/K)]/sh(\omega))-2fo\sum_{n=1}^{\infty}\pi n/[(\pi n)^2+\omega^2].\sin(\pi ng/K)\exp\{-[(\pi n)^2+\omega^2].D.t/K^2\} \qquad (1.34)$$

где $\omega = (A/D)^{1/2} K = 16/9.\ (\pi\sigma/kT)^{1/2} r^*$ (1.35)

Поскольку скорость нуклеации для g = g* [25]

$$\mathbf{J} = - D\ \partial f/\partial g \qquad (1.36)$$

подстановка (1.35) в (1.36) дает для числа зародышей, возникающих в единицу времени:

$$\mathbf{J}=fo.(D/K).\omega.ch[\omega(1-g^*/K)]/sh(\omega))+2fo\sum_{n=1}^{\infty}(\pi n)^2/[(\pi n)^2+\omega^2].\cos(\pi ng^*/K).\exp\{-(\pi n)^2+\omega^2].D.t/K^2\} \qquad (1.37)$$

Первое слагаемое в правой части представляет собой стационарную скорость зародышеобразования (легко проверить, что обычно используемая в различных модификациях классической теории нуклеации зависимость $\exp(-\omega^2)$ [10] удовлетворительно аппроксимирует точное решение (1.37) в случае, если ω^2 умножить на (1-g*/K)). Однако, выражение (1.37) позволяет учитывать нестационарный характер фазообразования. Подстановка в

(1.37) $\exp(-\omega^2(1-g^*/K))$ вместо ω $ch[\omega(1-g^*/K)]/sh(\omega))$ наряду с вычисленными значениями D, K и ω и пренебрежением нестационарным слагаемым приводит к классическому значению **J** [9,10,18,24,25]. Величины D, K и ω, входящие в (1.37), можно вычислить, определяя g согласно классической теории [24,25] как для трехмерного, так и для двухмерного случаев. В настоящей работе использовано капиллярное приближение, форма зародыша считается сферической или для двухмерного зародыша круговой.

Трехмерное зародышеобразование. С помощью уравнений (1.26), (1.28), (1.29), (1.31) для трехмерного случая, полагая $Z_3=3^{1/3}.(\pi N)^{1/2}.(M/\rho)(\sigma/RT)(1/\ln S_3)$, легко показать, что $D_3 = (64/9)Z_3^2.[Y_4]\varphi\ P/(2\pi MRT)^{1/2}$, $\omega_3 = (64/9)Z_3.(\sigma/RT)^{1/2}$, $K_3 = (4/3)\ (2B/3\ln S_3)^2$, где $B = 4\pi(3m/4\pi\rho)^{2/3}.\sigma N/RT$ [10]. Здесь S_3 - степень пересыщения трехмерного газа, которую определяли из соотношения [5]

$$S_3 = 0.98.[Y_4].\varphi.P.10^3/(\exp(-16500/T).T)$$

r и M – плотность конденсирующегося вещества и его молекулярная масса (для окисления ДХС 2.5 г/см^3, 150 г/моль [5]). R –газовая постоянная, σ = 400 эрг/см^2 [10], P – общее давление, (Торр), φ – мольная доля горючего, $[Y_4]$ – безразмерная концентрация конденсата, 16500 = 33/R ккал/моль–теплота испарения конденсата (Y_4) [5].

Двухмерное зародышеобразование. Вычисление величин, входящих в (1.37) в случае трехмерного зародышеобразования не представляет больших сложностей, поскольку этот вопрос исчерпывающе рассмотрен в литературе. Вместе с тем уравнение (1.37) позволяет определить все параметры, необходимые для вычисления скорости двухмерного зародышеобразования в капиллярном приближении без необходимости грубой оценки предэкспоненциального множителя, как это было сделано, например, в [5]. Использовали двухмерный аналог уравнения Томсона-Кельвина [26] $\ln S_2 = \zeta.M/(\rho\delta\ r_2\ RT)$, где S_2 – степень пересыщения двухмерного газа, δ - толщина двухмерного зародыша (10^{-7} см [5]), r_2 – его радиус двухмерного зародыша. Величину ζ согласно данным работ [48-50] оценили как 4.10^{-5} эрг/см. Для двухмерного случая имеем: $D_2 = (\pi\ vg/\delta)^{1/2}\ P\ N^{2/3}/[\delta(2\pi mRT)^{1/2}]$; $r_2^* = (vg_2^*/(4\pi\delta))^{1/2}$ и, аналогично проведенному выше рассмотрению для трехмерного случая, получаем, полагая $Z_2= (2\pi N)^{1/2}\ (M/\rho\delta)^{1/2}\ (\zeta/(RT\ln S_2))^{1/2}$; $D_2 = Z_2^2\ (\zeta/RT)^{1/2}\ [Y_7]\ \varphi\ PN^{2/3}/\ [\delta(2\pi mRT)^{1/2}]$,

$\omega_2 =Z_2\ (\zeta/RT)^{1/2}$, $K_2 = 2.Z_2^2\ \ \zeta/RT(\ln S_2)^{1/2}$. S_2 - определяли из соотношения

$S_2 =[Y_7]\ 10^{10}/\ \exp(-1500/T)$ [5,33]. Здесь Y_7 – безразмерная концентрация конденсирующегося на поверхности вещества.

Укажем, что вычисление величины $S = p/p_\infty$ входящей в (37), представляет собой наибольшую трудность, поскольку требует знания природы конденсирующихся соединений Y_4 и Y_7 (p – давление и p_∞ - равновесное давление пара конденсирующейся фазы). В настоящей работе оценки p_∞ для двух- и трехмерного случаев сделаны из качественных соображений согласно [5]. Существует также определенный произвол в выборе отношения g*/K, что, строго говоря, требует определенных предположений о природе критического зародыша. Сложность экспериментального определения этих величин определяет качественный характер полученных результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Конденсационный рост аэрозольных частиц. Общая скорость исчезновения молекул пара представляет собой сумму скоростей исчезновения за счет зародышеобразования и роста, однако, первая обычно мала по сравнению со скоростью роста [7]. Общая масса μ, осажденная в секунду на частицу, содержащую **g** молекул с площадью **S**, есть [7]:

$$d\mu/dt = m (\chi u \mathbf{S} c - \chi_0 u_0 \mathbf{S}) \quad (1.38)$$

где m – масса молекулы, χ и χ_0 – коэффициенты прилипания для роста и испарения соответственно, $u = (kT/2\pi\mu)^{1/2}$ и u_0 – частоты соударения для роста и испарения. При равновесии (1.38) равно нулю и равновесное давление пара $C_0 = \chi_0 u_0 / \chi u$. Тогда уравнение (1.38) для концентраций приобретает вид:

$$- dc/dt = \chi u (c - C_0) S_s \quad (1.39)$$

где S_s – общая поверхность/ $см^3$ (на единицу объема) в момент времени t. Для сферических частиц (r_3 – радиус частицы)

$$dS_s/dt = 4\pi r_3^2 . \mathbf{J_3} \quad (1.40)$$

Кроме того,

$$\delta\mu/\delta\tau = \rho . \Sigma_\sigma (\delta\rho_3/\delta\tau) \quad (1.41)$$

где ρ - плотность конденсированной фазы. Из (1.38) - (1.40) получаем:

$$dr_3/dt = \chi u m/\rho (c - C_0) \quad (1.42)$$

В кинетической схеме для трехмерного зародышеобразования использовали уравнения (1.39), (1.40), (1.42) где $c = Y_4$, $m = M/R$ и $c/C_0 = S_3$, $\chi = 1$. Для двухмерного роста зародышей использовали те же уравнения, но вместо S_s рассматривали L_s – общую длину границы островка на единицу площади, радиус кругового островка r_2, $\mathbf{J_2}$ вместо $\mathbf{J_3}$, $c = Y_7$ и $c/C_0 = S_2$.

Резюмируем коротко результаты. На основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей качественно описаны следующие экспериментальные закономерности фазообразования на примере гетерофазного цепного процесса окисления дихлорсилана: переход между режимами гомогенного и гетерогенного фазообразования; зависимость количества аэрозоля от начальной температуры, давления и содержания добавки; кинетика фазообразования и расходования исходного вещества. Показано, что в присутствии ингибирующей добавки средний размер частиц аэрозоля уменьшается в качественном согласии с опытными данными. Установлено, что причиной уменьшения количества образовавшегося аэрозоля с повышением начальной температуры, в том числе в присутствии активной добавки, является возрастание равновесного давления паров образующейся новой фазы. Обнаружено обратимое изменение реакционной способности аэрозоля диоксида кремния, полученного в присутствии добавок CF_2Cl_2. Рассмотрена роль поверхностной диффузии и двумерного механизма зародышеобразования при осаждении тонких пленок в цепном гетерофазном процессе.

§2. Образование пылевых плазменных структур типа “жидкий кристалл” (liquid Coulomb crystal) и “твердый кристалл” (solid Coulomb crystal) в газофазных реакциях горения в условиях высокочастотного разряда.

Из предыдущего параграфа видно, что одним из способов получения наночастиц или нанопленок является использование гетерофазной реакции горения, в которой изначально среда является газом. Одним из методов получения наночастиц может быть возможность остановить реакцию при возникновении нужного распределения частиц по размерам, например, при проведении реакции горения в условиях плазмы, в которой частицы твердой фазы приобретают заряд, и возникает кулоновское отталкивание.

Результаты исследования, описанного в этом параграфе, относятся к процессам самоорганизации в неравновесных системах. С этой точки зрения пылевая плазма и динамические особенности ее структур являются вполне адекватной моделью таких процессов. Пылевая плазма представляет собой ионизированный газ, содержащий заряженные частицы конденсированного вещества, при этом дисперсные частицы являются дополнительной заряженной компонентой плазмы. Исследования низкотемпературной плазмы, в которой помимо электронов, ионов и нейтральных частиц присутствуют заряженные пылевые частицы микронных размеров, вызывают в настоящее время большой интерес в связи с обнаружением ряда новых физических явлений и эффектов. Одним из них является возникновение упорядоченных структур из заряженных пылевых частиц, “плазменная жидкость” или “плазменный кристалл”. Формирование этих структур вызвано наличием сильного кулоновского взаимодействия частиц. Образование упорядоченных структур (т.н. кристаллизация дисперсных частиц в плазме) [51-53] представляет интерес как для физики твердого тела, где упорядоченные пылевые структуры рассматривают как модельные для изучения фазовых переходов в твердых телах, так и для изучения природы взаимодействия между компонентами плазмы, включая пылевые частицы. “Кристаллизация” обусловлена высоким отрицательным зарядом, который приобретают дисперсные частицы в плазме [54,55] и определяется электрическим потенциалом внутри реактора.

Растущий интерес к исследованию закономерностей образования и роста конденсированных частиц в реагирующей среде в условиях пылевой плазмы вызван также развитием плазменных технологий для получения тонких пленок и ультрадисперсных частиц [55]. В этой связи особый интерес представляют новые методы получения пылевой плазмы. В [56,57] для получения пылевой плазмы нами было предложено использовать инициированные плазмой газофазные цепные реакции горения, сопровождающиеся образованием твердой фазы. Напомним, что наиболее распространенным методом получения пылевой плазмы является введение в ионизированный инертный газ заранее синтезированных частиц заданного размера в отсутствие химических реакций [55]. В [56,57] было показано, что имеется возможность управления параметрами пылевой плазмы с помощью воздействия как на кинетику горения и фазообразования, так и на характеристики

пылевого облака путем изменения мощности, частоты и геометрии разряда. При этом новыми управляющими параметрами должны являться химически активные добавки, воздействующие на процесс горения. Кроме того, образование пылевой структуры непосредственно в химической реакции из газовой фазы открывает широкие возможности регулировать не только размер частиц, но и их морфологическое строение, что позволяет синтезировать ультрадисперсные материалы с заданными свойствами.

В этом параграфе описано экспериментальное обнаружение стабильных пылевых структур типа “жидкий кристалл” (liquid Coulomb crystal) и ”твердый кристалл” (solid Coulomb crystal) непосредственно в газофазной реакции горения, сопровождающейся образованием твердой фазы, стимулированной ВЧ-разрядом при низких давлениях; исследование кинетики образования и роста конденсированных частиц в условиях плазмы на примере реакции горения дихлорсилана. В работе использовано инициирование горения при низком давлении, исключающее возникновение конвективных потоков в реагирующем газе, “размывающих” плазменные структуры.

Реакции окисления моносилана (SiH_4) и его хлорпроизводных широко используются в области микроэлектроники и химии полупроводниковых ультрадисперсных частиц [58,59]. Эти реакции также удобны для исследований в условиях плазмы, потому что воспламенение в них сопровождается образованием заряженных частиц в реакциях рекомбинации активных центров горения на поверхности аэрозоля SiO_2 [5,9,60]. Это означает, что пылевая плазма существует даже в отсутствие внешнего источника энергии, что дополнительно облегчает исследование данной реакции в условиях плазмы, т.к. сама реакция горения является интенсивным источником заряженных частиц. Очевидно, что для управления процессами получения ультрадисперсных частиц и тонких пленок в плазме наряду со знанием кинетического механизма окисления силанов, необходимо также знание закономерностей образования твердой фазы, которые к настоящему времени изучены весьма фрагментарно. Поэтому численное моделирование ab initio горения силанов в газовой фазе, в том числе в условиях плазмы затруднено. Отметим, что ввиду указанных осложнений кинетика конденсации и роста твердых частиц, образованных в газофазной реакции в условиях плазмы, рассмотрена в литературе весьма фрагментарно. В [61], например, в качестве одной из особенностей роста частиц в плазме отмечается электростатическое отталкивание между крупными отрицательно заряженными частицами в плазме, приводящее к замедлению коагуляции и коалесценции частиц.

Экспериментальная часть

Эксперименты по получению пылевой плазмы проводили в вакуумной установке [5,56]. В качестве реакционного сосуда использовали вертикальный кварцевый цилиндр диаметром 120 мм и высотой 120 мм, снабженный электрическими и газовыми вводами, а также оптическими окнами, расположенными на боковой поверхности цилиндра (Рис.2.1).

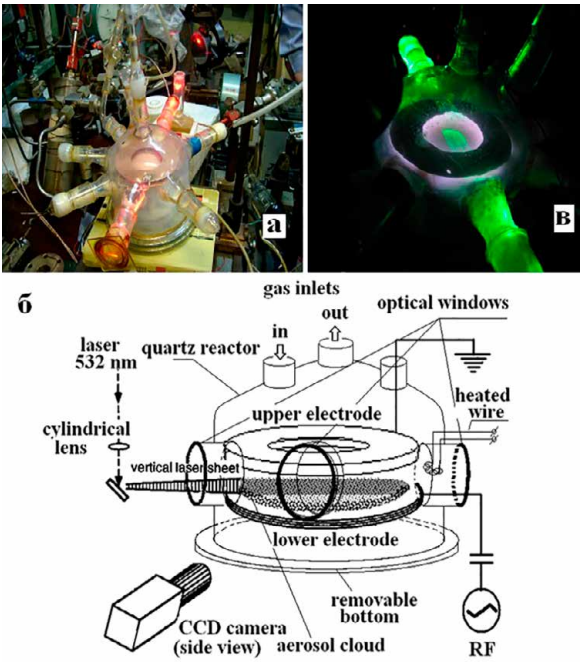


Рис. 2.1: а) внешний вид экспериментальной установки, зондирующий источник – He-Ne лазер, б) схема установки. Распространение пламени справа налево инициируется нагреваемой проволокой. Разряд формируется между электродами при приложении радиочастотного поля. Лазерный нож и видеокамера позволяют наблюдать облако аэрозоля через оптическое окно, в) облако аэрозоля диоксида кремния (в середине, без увеличения), подсвеченное полупроводниковым лазером (532 нм).

Предварительно приготовленную горючую смесь 30% дихлорсилана (ДХС) с кислородом, (1-4)% iso – C_4H_8 (изобутена) и (36-39)% криптона подавали в реактор из перепускного объема через вакуумный кран и воспламеняли нагреванием нихромовой проволоки (диаметр 0.3 мм). Изобутен использовали в качестве ингибирующей добавки [62] для предотвращения спонтанного воспламенения при напуске смеси ДХС с кислородом в реактор. Криптон (Kr) добавляли в горючую смесь для понижения порога инициирования ВЧ разряда, поскольку потенциал его ионизации ниже, чем у кислорода и ДХС [55]. Горючие смеси составляли предварительно в буферном объеме путем напуска необходимого количества ДХС в кислород, содержащий iso – C_4H_8 и (36-39)% Kr через узкий капилляр. Реактор перед каждым экспериментом откачивали до давления 5.10^{-3} Торр с помощью форвакуумного и паромасляного насосов. Остаточное давление измеряли термопарно-ионизационным и газоразрядным вакуумметрами. После напуска газовой смеси включением разряда инициировали процесс горения. Реакцию проводили в статических условиях при комнатной температуре. Разрядная ячейка представляла собой 2 медных электрода диаметром 70 мм, параллельных дну реактора и расположенных в 60 мм от дна, расстояние между электродами составляло 9 мм. Верхний электрод представлял собой

диск внутренним диаметром 35 мм. Электроды были расположены так, что межэлектродный промежуток находился напротив оптических окон.

Эксперименты проводили следующим образом. В предварительно откачанный реактор напускали горючую смесь до необходимого давления и включали ВЧ разряд. При необходимости предварительно напускали добавку $Cr(CO)_6$ или $Mo(CO)_6$. Содержание добавки составляло ~ 0.17 Торр, в соответствии с давлением его насыщенных паров [5]. Использовали смеси следующего состава: 30% SiH_2Cl_2 + 30% O_2 + (36÷39)% Kr + (1-4)% изо–C_4H_8. Общее давление газовой смеси составляло – 1 ÷ 3 Торр, T = 298 K. Мощность ВЧ генератора достигала 10 Вт, частота - 8 МГц. Для диагностики пылевых структур ансамбль частиц освещали плоским лазерным пучком ("лазерный нож"), величина перетяжки которого составляла не более 200 мкм. В различных сериях опытов лазерный нож располагали как параллельно, так и перпендикулярно поверхности электродов. Для регистрации пылевых частиц использовали видеокамеру со скоростью съемки 30 кадров/с. Съемку вели через оптическое окно, располагавшееся на боковой поверхности реактора. Для анализа морфологии полученных ультрадисперсных частиц использовали электронную микроскопию. Спектры излучения ВЧ-разряда в газе регистрировали и анализировали с помощью многоканального оптического анализатора спектров OSA-500 (Германия) со спектральной чувствительностью в области 200÷900 нм и разрешением 0.2 нм на канал. Использовали следующие химически чистые реагенты: кислород, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, изо–C_4H_8, C_3H_6, CH_4, Kr. Содержание ДХС по данным ИК-спектроскопии с использованием методики [63] составляло ~98%. Остальные 2% составлял пропан.

Результаты и обсуждение

После напуска горючей смеси в правом отводе реактора нагревали тонкую проволоку (Рис.2.1б), что приводило к инициированию реакции окисления ДХС. При этом наблюдали распространение волны медленного горения с характерным зеленым свечением [64]. При достижении определенного уровня степени превращения ДХС, концентрация заряженных частиц, возникших за счет хемиионизации, становилась достаточной для пробоя газовой смеси, возникновения ВЧ-разряда и появлению в реакторе взвешенного пылевого облака. Выбранное общее давление (1÷3 Торр) являлось оптимальным для однородного и стабильного разряда, как в отсутствие, так и при наличии добавки карбонила металла. Если лазерный нож располагали параллельно электродам, то после прохождения визуально наблюдаемого фронта распространения волны горения регистрировали облако взвешенных ультрадисперсных частиц в виде правильного диска, сохранявшееся при включенном разряде до 30 минут. Исчезновение облака за счет оседания частиц сопровождалось появлением свободного от частиц расширяющегося пространства в центре облака – войда [55], при этом облако принимало форму кольца. Стабильные пылевые структуры в отсутствие добавки карбонила металла не наблюдали.

Было обнаружено, что в присутствии добавки карбонила хрома $Cr(CO)_6$ или молибдена $Mo(CO)_6$ горение ДХС в кислороде в условиях ВЧ разря-

да сопровождается образованием структур типа “жидкий кристалл” (liquid Coulomb crystal) и ”твердый кристалл” (solid Coulomb crystal). На Рис.2.2 приведена последовательность видеокадров формирования такой структуры, начиная с момента включения ВЧ – разрядника, инициирующего пробег пламени.

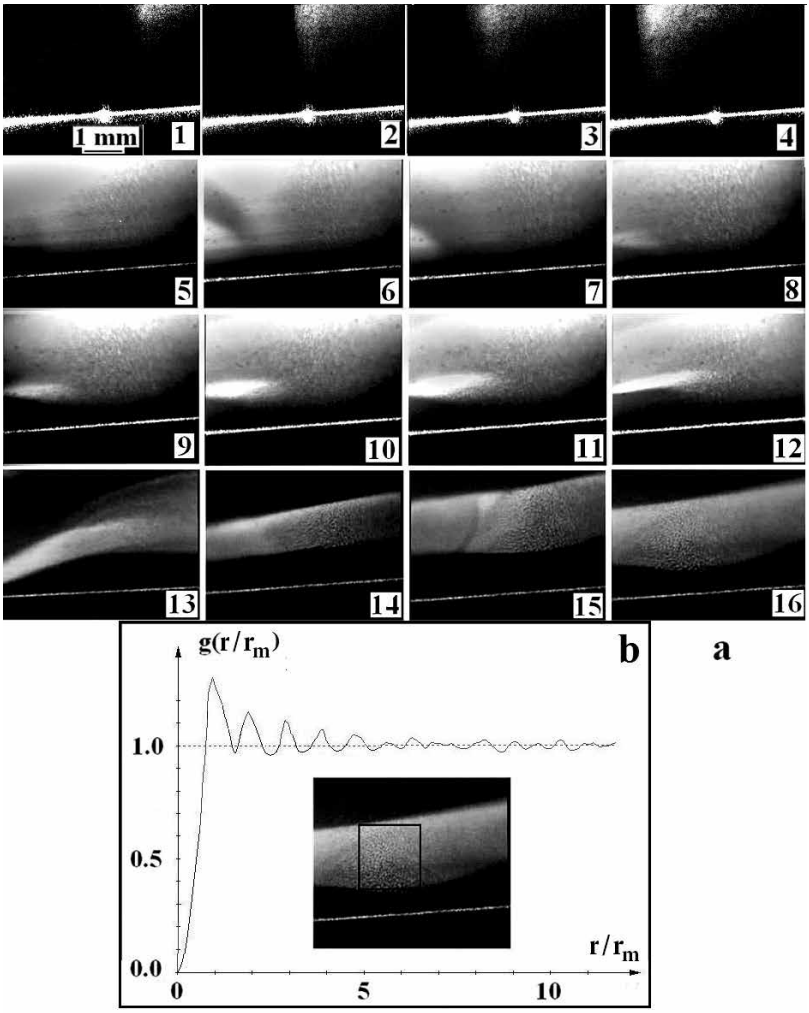


Рис.2.2. а) последовательности видеоизображений пространственного развития плазменно-пылевой структуры в смеси 30% SiH_2Cl_2 + 30% O_2 + 40% Kr + 2% iso – C_4H_8, 0.17 Topp $Cr(CO)_6$. T = 298K. Лазерный нож расположен перпендикулярно электродам. Положение электродов параллельно “верху” и ”низу” кадра. Общее давление 1.5 Topp. Нижний электрод подсвечен “лазерным ножом”. Середина нижнего электрода находится слева. Время между кадрами 1 - 4 – 0.33с, 5- 12 – 0.66 с, 13- 16 – 6 с. В промежуток времени между 12 и 13 кадрами мощность ВЧ-генератора уменьшена с 10 вт до 5 вт, частота уменьшена с 8 до 4 Мгц. б) парная корреляционная функция для кадра 16 на Рис. 2.1 а). На изобрадении выделен участок, для которого получена приведенная парная корреляционная функция. Использована Epanechnikov kernel function из программного пакета Stochastic Geometry 4.1 [66], r_m - среднее расстояние между соседними частицами.

Из Рис.2.2 видно (кадры 1-4), что прохождение фронта пламени справа налево с видимой скоростью ~ 40 см/с сопровождается образованием дисперсных частиц, которые подсвечивает лазерный нож. После прохождения пламени по реактору возникает стабильный ВЧ- разряд (кадры 5 – 12). Это согласуется с обнаруженным нами ранее фактом, что ВЧ - разряд поддерживается собственной проводимостью газа, возникающей при прохождении фронта пламени в результате процессов хемиионизации [65]. При наименьшей частоте и мощности ВЧ-разряда, составляющих в наших условиях соответственно 5 Вт и 4 МГц, конденсированные частицы в облаке перестают двигаться и образуют регулярную структуру (кадры 11 -13 Рис.2.2).

Парная корреляционная функция, характеризующая вероятности нахождения центра частицы на данном расстоянии от центра другой частицы [55], рассчитанная для стабильной пылевой структуры, представленной на видеокадре 16 Рис.2.2а представлена на Рис.2.2б. Данные о местоположении точек получали непосредственно при компьютерном анализе видеокадра стабильной пылевой структуры. Эти данные обрабатывали с использованием пакета программ “Stochastic geometry version 4.1 TU Bergakademie Freiberg Institut fűr Stochastik” [66]. Полученная парная корреляционная функция демонстрирует несколько последовательных пиков, что указывает на существование длинноволновых корреляций между частицами. Принимая во внимание результат [67] можно считать, что дисперсные частицы SiO_2, образованные при окислении ДХС, инициированном плазмой ВЧ-разряда в присутствии малой добавки карбонила хрома проявляют свойства “жидкого кристалла”. Укажем, что в [67] вычисляли парную корреляционную функцию для экспериментально полученного распределения стеклянных микросфер с диаметрами в интервале 3 ÷ 10 мкм, левитирующих в плазме ВЧ – разряда. Оказалось, что распределение частиц, приведенное на Рис.2.2, подобно полученному в [67] и соответствует структуре “жидкий кристалл” “liquid Coulomb crystal”. Действительно, критериальное условие существования твердого кулоновского кристалла, полученное с использованием парной корреляционной функции, предложенное в [55], не выполнено. Согласно этому критерию, отношение между первыми максимальным и минимальным значениями корреляционной функции, должно превышать $(0.2)^{-1}$.

Следует отметить, что измерение заряда частиц не было целью этого исследования, поскольку указанное измерение требует знания вида потенциала плазмы и вкладов как внешнего источника, так и хемиионизации в общий заряд частицы на каждой стадии процесса (Рис.2а). Кроме того, измерение размера частиц осложнено распределением частиц по размерам, растущим во времени за счет коагуляции и коалесценции.

Характерной особенностью зарегистрированных в настоящей работе стабильных пылевых плазменных структур является возникновение войда (void)- зоны, свободной от пылевых частиц и расположенной в центральной части реакционного объема. Согласно [55], основными силами, действующими в области войда, являются электростатическая сила, сила ионного увлечения (ion drag) и термофоретическая сила. Было установлено, что увеличение мощности ВЧ- разряда после прохождения фронта горения приводит к более быстрому увеличению размеров войда.

На Рис. 2.3 приведена последовательность видеоизображений пылевой структуры, возникшей после прохождения пламени в смеси 30% SiH_2Cl_2 + 30% O_2 + 40% Kr + 2% iso – C_4H_8 + 0.09 Торр $Cr(CO)_6$ (т.е. при меньшем содержании карбонила металла по сравнению с Рис.2.1) вблизи внутренней границы войда.

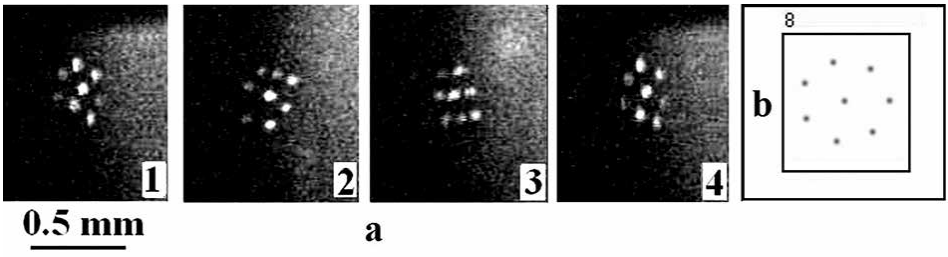


Рис.2.3. а) Последовательности видеоизображений пространственного развития плазменно-пылевой структуры в области войда в смеси 30% SiH_2Cl_2 + 30% O_2 + 40% Kr + 2% iso – C_4H_8, 0.09 Торр $Cr(CO)_6$. T = 298K. Лазерный нож расположен перпендикулярно электродам. Положение электродов параллельно “верху” и ”низу” кадра. Общее давление 1.5 Торр. Время между кадрами – 0.33 с. Мощность ВЧ-генератора 8 Вт, частота 4 Мгц.
Численное моделирование кластера [68].

Из приведенных кадров видно, что образование войда в левой части кадра сопровождается образованием частиц бóльшего размера, образующих некоторую квазиустойчивую структуру, вращающуюся вместе с облаком мелких дисперсных частиц вокруг оси, параллельной электродам. То, что с течением времени размеры войда увеличиваются, т.е. количество левитирующих в плазме частиц уменьшается, указывает на протекание коагуляции/коалесценции мелких частиц в облаке, которые при этом переходят в регулярную структуру из крупных частиц на границе войда (Рис.2.3а). Эти крупные частицы также растут и затем осаждаются на подложку. Их заменяют новые выросшие крупные частицы. Таким образом, наблюдаемая вращающаяся упорядоченная структура поддерживается до полного исчезновения пылевого облака. Очевидно, что описанные динамические процессы роста частиц не могут осуществляться в пылевой плазме, созданной из заранее синтезированных инертных частиц. Скорость вращения увеличивается с увеличением мощности ВЧ – разряда. Сравнение кадров, приведенных на Рис.2.3а с экспериментальными данными по образованию одиночных плоских пылевых кластеров наряду с численным моделированием возможных геометрий кластеров [68] (Рис.2.3б) позволяет заключить, что наблюдаемое вращающееся облако частиц можно рассматривать как твердый кулоновский кристалл (solid Coulomb crystal) с плотной гексагональной упаковкой.

Таким образом, изменение мощности и частоты ВЧ-разряда позволяет получать в реакции горения дихлорсилана стабильные и квазистабильные пылевые структуры, соответствующие как жидкому, так и твердому кулоновским кристаллам.

К тому моменту, когда войд распространялся на всю зону разряда, и пылевая структура исчезала, ВЧ-разряд выключали. После откачки реактора и напуска в него атмосферного воздуха нижний электрод с осевшим по-

рошком извлекали из реактора. Следует отметить, что анализ эмиссионных спектров излучения реакционного объема показал, что в плазме ВЧ-разряда присутствуют атомы хрома, о чем свидетельствует наличие в спектре интенсивных резонансных линий атомов хрома (425.4, 427.4 и 429 нм) [69]. Как видно из Рис.2.4а, порошок SiO_2 в присутствии добавки карбонила металла состоит из сферических частиц, объемно легированных хромом, с весьма узким распределением по размерам и средним диаметром ~ 500 нм.

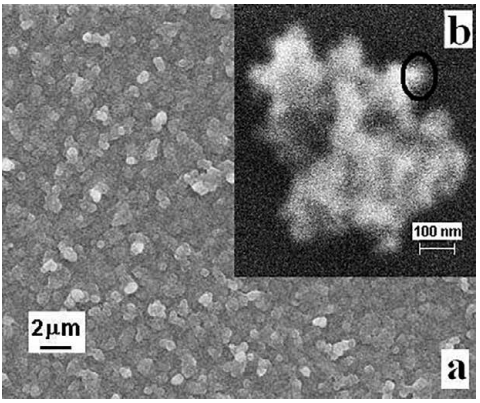


Рис.2.4. Микрофотографии порошка диоксида кремния, полученного
а) в присутствии добавки карбонила хрома. 1.5 Торр 30% SiH_2Cl_2 + 30% O_2 + 40% Kr + 4% iso – C_4H_8 + 0.17 Торр $Cr(CO)_6$. T = 298K;
б) в отсутствие добавки карбонила металла. 1.5 Торр 30% SiH_2Cl_2 + 30% O_2 + 40% Kr + 2.5% iso – C_4H_8. T = 298K.

В отсутствие добавки карбонила металла частицы порошка представляют собой агломераты структурных единиц диоксида кремния (Рис.2.4б) (одна из них выделена на рисунке) с характерным размером около 50 нм. Как было показано в §1, в отсутствие ВЧ-разряда (инициирование горения проводили искровым разрядом) для той же реакции, но при общем давлении 8÷12 Торр размер получаемых частиц диоксида кремния увеличивается более чем в 20 раз и достигает нескольких микрон. Таким образом, сочетание добавки ингибитора горения (изобутена, изо - C_4H_8) и ВЧ-разряда при понижении общего давления позволяет получать ультрадисперсные частицы диоксида кремния. Кроме того, полученный результат свидетельствует о том, что использование добавки карбонила металла позволяет варьировать размер конденсированных частиц, получать регулярные пылевые структуры непосредственно в газофазной реакции горения и изменять ширину запрещенной зоны в диоксиде кремния за счет легирования металлом [59]. Для понимания изложенных выше результатов рассмотрим коротко процессы, приводящие к ограничению размера конденсированных частиц [55, 61], образующихся при протекании инициированной плазмой ВЧ разряда реакции горения. Образующиеся частицы чаще сталкиваются с электронами вследствие более высокой подвижности последних и приобретают отрицательный заряд. Появляющийся у частицы отрицательный заряд вызывает отталкивание электронов и притяжение ионов плазмы ВЧ разряда. При этом

отрицательный заряд частицы растет по абсолютной величине до тех пор, пока не сравняются потоки электронов и ионов на ее поверхность [55]. С ростом заряда увеличивается напряженность электрического поля вокруг частицы, которое препятствует столкновениям частиц и их дальнейшему росту за счет коалесценции.

Из литературы известно (см., например, [70]), что атомы металлов Fe, Cr и Mo, которые образуются при распаде ферроцена и его производных, а также карбонилов хрома и молибдена, используются в качестве катализаторов для получения углеродных нанотрубок при наличии в реакционном объеме атомов углерода, получаемых пиролизом углеводорода в ВЧ разряде. В настоящей работе исследовали активированный плазмой искрового разряда распад изобутена в присутствии паров $Mo(CO)_6$. В этом случае в результате пиролиза углеводорода образуются твердые частицы, в частности сажа, которые, заряжаясь в плазме ВЧ-разряда по описанному выше механизму, должны образовать взвешенное пылевое облако в плазме ВЧ-разряда.

В этих экспериментах было обнаружено, что в присутствии 0.15 Торр паров $Mo(CO)_6$ при общем давлении смеси изо-C_4H_8 - Kr (~ 1:1) в интервале 1÷2 Торр возникает стабильное облако пылевых частиц. При изменении амплитуды и частоты ВЧ-разряда так же, как и при инициированном плазмой окислении ДХС наблюдаются различные режимы образования вихревых потоков и стратификации частиц в облаке. На нижнем электроде возникает черный сажистый налет, при этом на отдельных частицах этого налета наблюдается образование структур субмикронного размера трубчатой морфологии. При наименьшей частоте и мощности ВЧ-разряда, составлявших соответственно 5 Вт и 4 МГц, частицы в облаке перестают двигаться и образуют устойчивую регулярную структуру.

Проведенные опыты показали, что облако твердых частиц, образующееся при пиролизе изобутена, стабильно при комнатной температуре. Было установлено, что при повышении температуры нижнего электрода до 400К это облако пылевых частиц не образуется. Нагрев нижнего электрода осуществляли с помощью электрической печи, расположенной в центре реактора. Отметим, что максимальный разогрев печи не превышал 470К. Поскольку из литературы известно [55], что образование углеродных нанотрубок в условиях ВЧ- разряда наблюдается при температуре подложки большей или равной 610К, то облако твердых частиц, очевидно, перестает существовать раньше, чем достигается минимально необходимая температура синтеза нанотрубок. Поэтому с целью достижения условий, необходимых для синтеза нанотрубок, методика проведения экспериментов была изменена. В следующей серии опытов в качестве нижнего электрода использовали нагретую до 440К молибденовую подложку, на которую после травления в смеси 3% H_2 + 97% Ar осаждали островки металлического Mo с помощью разложения паров $Mo(CO)_6$ (при общем давлении 0.17 Торр) в ВЧ-разряде. Затем в реактор напускали изобутен до общего давления 50 Торр и осуществляли искровой разряд (энергия разряда 3 Дж) между графитовым электродом и подложкой (расстояние между электродами составляло 8 мм). При этом наблюдали образование тонких нитевидных структур ($d << 1$ мкм, длина нитевидных структур равна длине разрядного промежутка) между электро-

дами в направлении искры (Рис.2.5). В отсутствие на подложке островков металлического Mo образования нитевидных структур не наблюдали.

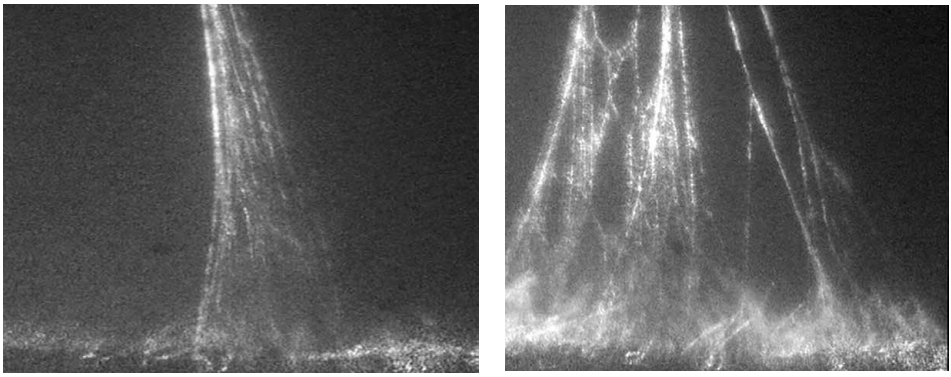


Рис.2.5. Анизотропные углеродсодержащие структуры (увеличение 500 раз), полученные при искровом разряде в изобутене при давлении 50 Торр. Фотография нитей (d < 1 мкм) между электродами в направлении искры получена при использовании лазерной подсветки. Верх рисунка – графитовый электрод, снизу - подложка с осажденными на нее островками металлического Mo; а) – энергия искры 1.5 Дж, б) – энергия искры 3 Дж.

Образование нитевидных структур, как было установлено, происходит только при использовании непредельного углеводорода как прекурсора. При использовании пропена C_3H_6 вместо изобутена образование нитевидных структур наблюдается в тех же условиях, однако при использовании метана нитевидные структуры не образуются. Полученные результаты позволяют предположить, что образующиеся углеродсодержащие нитевидные структуры субмикронного размера представляют собой полипропилен (при использовании прекурсора C_3H_6) и, соответственно, полиизобутен. Таким образом, искровой разряд, возможно, инициирует процесс полимеризации в газовой фазе, при этом необходимо наличие катализатора на подложке в виде островков металла. Проведенные эксперименты демонстрируют возможность осуществления направленного (анизотропного) роста углеродсодержащих структур при пиролизе углеводородов в условиях искрового разряда в присутствии металлического катализатора.

Результаты, описанные в §2, позволяют сделать следующие выводы.

Экспериментально обнаружены стабильные пылевые структуры типа “жидкий кристалл” liquid Coulomb crystal и ”твердый кристалл” solid Coulomb crystal непосредственно в газофазной реакции горения дихлорсилана, стимулированной ВЧ-разрядом при низких давлениях, сопровождающейся образованием твердой фазы диоксида кремния. Показано, что добавки гексакарбонилов хрома и молибдена в горючую смесь повышают стабильность пылевых структур и обеспечивают практически монодисперсное распределение твердых частиц по размерам. Показана возможность получения углеродсодержащих нитевидных структур субмикронного размера при распаде изобутена и пропена в условиях искрового разряда в присутствии Mo катализатора на подложке.

§3. Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода, пропилена и природного газа.

Производство эффективного и широко используемого ингибитора горения углеводородов CF_3Br (Halon 1301) и некоторых других фреонов было прекращено, поскольку эти вещества способствуют разрушению озонового слоя [71,72]. В связи с этим стал актуальным поиск альтернативных ингибиторов горения. В данной работе поиск таких ингибиторов производится в ряду металлоорганических соединений, в т.ч. карбонилов металлов. Известно, например, что некоторые фосфорорганические [73] и металлоорганические соединения (МОС) [71,72,74] в ~ 100 раз эффективнее ингибируют горение углеводородов, чем CF_3Br [71,72], однако они воспламеняются на воздухе и токсичны, поэтому могут быть использованы только в помещениях, где отсутствует человеческий персонал.

В [75] было обнаружено, что добавление МОС (например, пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ или ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$) в углеводородные пламена при атмосферном давлении в количестве свыше нескольких сотен ppm (100 ppm = 10^{-2}%) понижает скорость горения на 50%. При этом дальнейшее увеличение добавки МОС не приводит к уменьшению скорости горения. Эта нелинейная зависимость эффективности содержащих железо МОС от их концентрации может быть связана с конденсацией продуктов, содержащих атомы железа, и дальнейшим ростом частиц. Установлено, что конденсация этих частиц в пламени сопровождается излучением, спектр которого близок к спектру черного тела [75].

Необходимым требованием к исходной молекуле МОС является ее способность разлагаться при температуре пламени с образованием атомов металла [76]. Роль лигандов сводится по существу к обеспечению достаточной растворимости МОС в топливе (подобно тетраэтилсвинцу) и достаточному давлению паров. Однако, механизм действия МОС экспериментально не установлен [71,76,77]. Установление природы ингибирования горения углеводородов добавками МОС позволит выявить механизмы действия высокоэффективных ингибиторов с целью поиска новых нетоксичных ингибиторов.

Механизм ингибирования добавками $Fe(CO)_5$ предложен в [78,79] и заключается в следующем. При разложении $Fe(CO)_5$ в газовой фазе образуются атомы железа. Они реагируют с O_2 с образованием промежуточного оксида FeO_2, который взаимодействует с атомами O с образованием FeO. FeO наряду с $Fe(OH)_2$ и FeOH вступает в каталитический цикл, приводящий к рекомбинации атомов водорода $FeOH + H \rightarrow FeO + H_2$; $FeO + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_2 + H \rightarrow FeOH + H_2O$; (в сумме: $H + H \rightarrow H_2$). Химические механизмы, предлагаемые в работе [74] для объяснения подавления окисления углеводородов добавками ферроцена, и в [79] для описания действия ингибиторов на основе олова и марганца, по существу идентичны приведенному выше. Они также основаны на учете гибели атомов водорода на молекулах МОС. Согласно этому механизму следует ожидать высокую эффективность МОС при ингибировании окисления водорода, поскольку атомы водорода являются основными носителями цепей в этой реакции [28],

а в соответствии с [74,78,79], именно атомы водорода участвуют в реакции обрыва на добавке.

Данные о влиянии МОС на горение водорода весьма разрозненны. В [80,81] приводятся данные о том, что МОС на основе Cr, Mn, Sn, U, Mg and Ba при концентрациях на уровне ppm увеличивают скорость рекомбинации атомов водорода. В [82] наблюдали подавление пламени $CO-H_2-O_2-N_2$ при атмосферном давлении добавками пентакарбонила железа. Механизм ингибирования, предложенный в [83] для объяснения результатов [82], включает только обрыв атомов кислорода в последовательности реакций $Fe + O_2 + M \rightarrow FeO_2 + M$, $FeO_2 + O \rightarrow FeO + O_2$, $FeO + O \rightarrow Fe + O_2$, (сумма $O + O \rightarrow O_2$), хотя известно, что именно атомы водорода играют наиболее важную роль при окислении CO [28]. Согласно экспериментальным данным [82] МОС значительно менее эффективны при окислении CO, чем в случае горения углеводородов.

Современные экспериментальные данные по влиянию МОС на окисление углеводородов получены с использованием горелки при атмосферном давлении с воздухом в качестве окислителя. Данные о концентрационных пределах и кинетике горения при низких давлениях при действии добавок МОС на окисление углеводородов кислородом в литературе отсутствуют.

В данном параграфе описано экспериментальное исследование влияния малых добавок (на уровне 10^3 ppm) паров $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ на реакции окисления водорода и углеводорода на примере пропилена (C_3H_6), что позволило установить применимость механизмов ингибирования, основанных на обрыве атомов H и O; проведено сравнение эффективности добавок паров ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, бутирилферроцена $C_{14}H_{16}FeO$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, а также комбинированных ингибиторов на основе смесей карбонила хрома с шестифтористой серой SF_6 и галогензамещенными углеводородами (CF_2Cl_2, C_4H_9J, CCl_4, $CHCl_3$) на горение смесей природного газа с воздухом.

Использование карбонилов различных металлов позволило выявить влияние химической природы металла на эффективность ингибирования. Отметим, что указанные МОС не самовоспламеняются на воздухе и малотоксичны, поскольку имеют низкое давление пара.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в статических условиях при 293K и общем давлении в интервале 25 - 300 Торр. Три кварцевых цилиндрических реактора (реакторы I, II и III соответственно: диаметром 4 см, длиной 25 см и 120 см, диаметром 8 см и высотой 12 см (приведен на Рис.3.1) имели вводы для напуска и откачки газов и были снабжены оптическими кварцевыми окнами.

Опыты проводили также при атмосферном давлении в реакторе из нержавеющей стали длиной 20 см и диаметром 10 см со съемными крышками и оптическими окнами из оргстекла (реактор IV). В центре реактора располагали электроды искрового зажигания (мощность разряда 0.91 Дж). В откачанный до 10^{-2} Торр реактор напускали первоначально пары активной добавки, затем природный газ, контролируя давление вакуумметром ВДГ –1, и воздух до атмосферного давления.

В реакторах I и II воспламенение инициировали также искровым разрядом (0.91 Дж), но у торцов, в реакторе III – в геометрическом центре. Этот разряд использовали также в качестве синхронизующего импульса. Реакторы продували водородом в течение 1 мин и затем откачивали до 10^{-3} Торр перед каждым экспериментом. Горючие смеси $2H_2+O_2$ (стехиометрическая), $C_3H_6+O_2$ и CH_4+O_2 готовили предварительно. Сначала в откачанный реактор (I, II или III) напускали пары карбонила до необходимого давления (0.05 – 0.17 Торр [84]). Затем добавляли горючую смесь до необходимого давления и выдерживали в реакторе 10 мин для перемешивания.

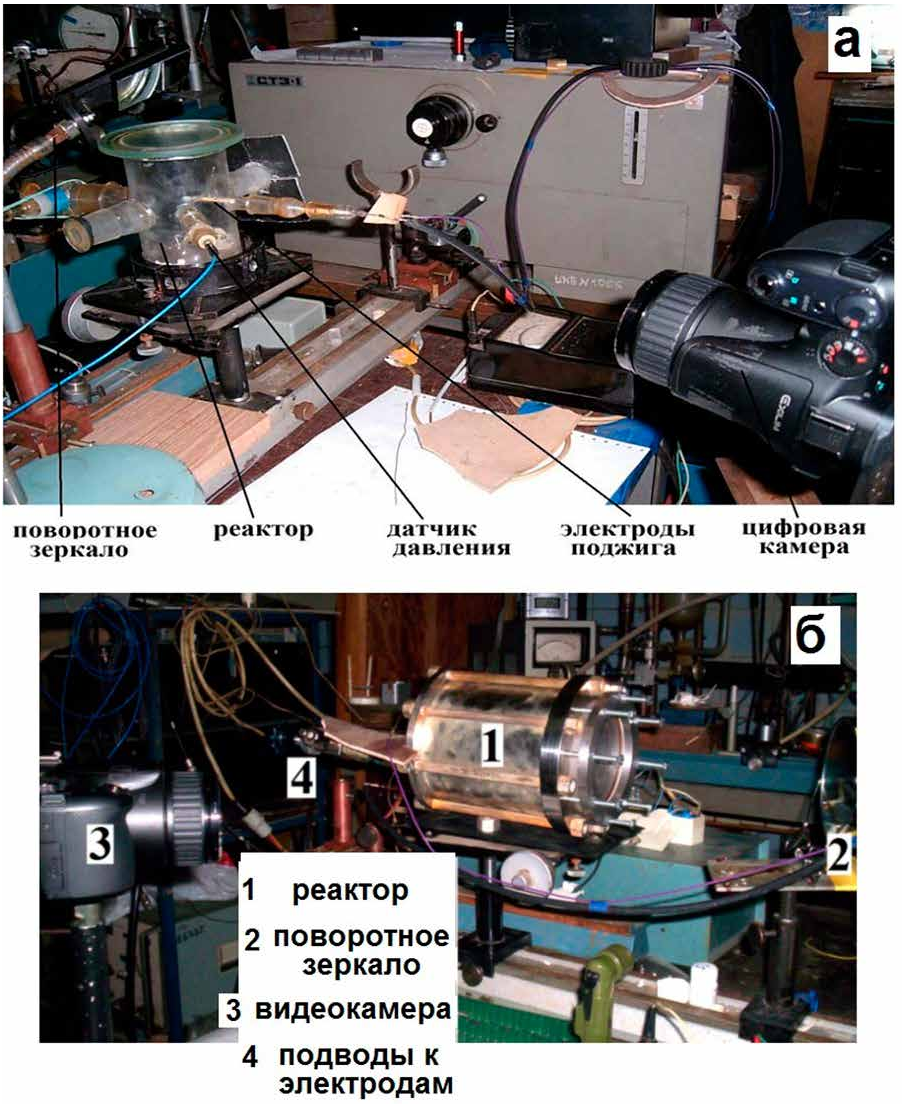


Рис. 3.1. Установки для изучения распространения сферических пламен при пониженном давлении (а) (реактор III) и атмосферном давлении (б) (реактор IV) .

В реакторе IV горючие смеси с воздухом составляли непосредственно перед опытом и выдерживали 20 мин для перемешивания. Хемилюминесценцию при горении в реакторах I, II и III регистрировали с помощью фотоумножителя ФЭУ-39 (спектральная чувствительность 200-600нм), снабженного интерференционным фильтром 306±10 нм для регистрации излучения ОН $A^2\Sigma - X^2\Pi$ [28]. Видимые скорости распространения пламени V_v в реакторе II регистрировали с помощью ФЭУ-39, снабженного тремя световодами, расположенными перпендикулярно боковой поверхности реактора на расстоянии 15 см друг от друга. Выходной сигнал подавали на цифровой запоминающий осциллограф С9-16. Спектры излучения при инициированном воспламенении регистрировали в реакторе III с помощью оптического анализатора спектров OSA-500 (Германия), со спектральной чувствительностью в области 200-900 нм с разрешением 0.2 нм на канал. Результат требуемого количества сканирований (1 сканирование = 500 каналов за 32 мс) сохраняли в памяти компьютера. Регистрацию воспламенения и распространения фронта пламени осуществляли в реакторе III цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 с-1). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и проводили его покадровую обработку.

Для одновременной регистрации кинетики излучения на трех длинах волн: ОН, одной из резонансных линий хрома (425.4, 427.4 и 429 нм) и в области излучения черного тела использовали отдельно монохроматор спектроанализатора, снабженный ФЭУ-39, и монохроматор МДР-3, снабженный ФЭУ-62 (спектральная чувствительность 600-1300 нм). Природный газ (ПГ) по данным газовой хроматографии содержал 98% об. метана (2% об. составляли в основном пропан и бутан), газы H_2, O_2, C_3H_6, SF_6,CF_2Cl_2 использовали марки “хч”, $Mo(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$, бутирилферроцен $C_5H_5FeC_5H_4COC_3H_7$, C_4H_9J, CCl_4, $CHCl_3$- “осч”.

Результаты и обсуждение

Влияние активных химических добавок на инициированное воспламенение H_2 и C_3H_6 в кислороде.

В предварительных опытах было обнаружено ингибирование горения пропилена добавками $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ (Рис.3.2). На этом рисунке представлена последовательность видеокадров при инициированном искрой горении смеси изобутена – CO_2 (1-1) (левый столбец) и инициированном искрой горении смеси изобутена – CO_2 (1-1) в присутствии 0.15 Торр $Mo(CO)_6$ (средний и правый столбцы).

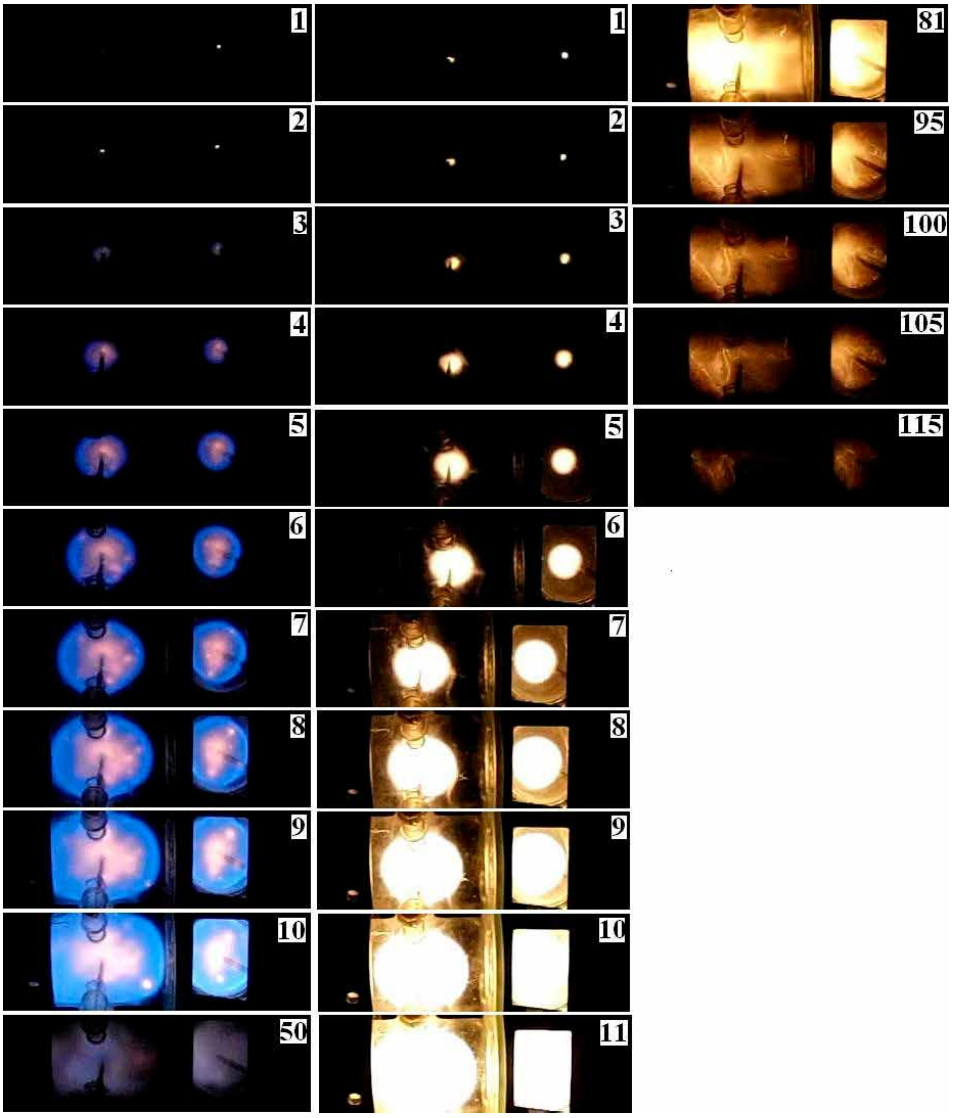


Рис.3.2. Последовательность видеокадров при инициированном искрой горении смеси изобутена – CO_2 (1-1) (левый столбец) и инициированном искрой горении смеси изобутена –CO_2 (1-1) в присутствии 0.15 Торр $Mo(CO)_6$ (средний и правый столбцы). Общее давление – 100 Торр, инициированное воспламенение, 1200 кадров/сек, T_o = 298К.

Видно, что скорость распространения пламени в присутствии малой добавки карбонила молибдена заметно уменьшается. Зависимость нижнего концентрационного предела инициированного воспламенения по давлению (P_{in}) в реакторе I от концентрации пропилена в кислороде в отсутствие и в присутствии $Cr(CO)_6$ при концентрации последнего, соответствующей давлению насыщенных паров (0.17 Торр, согласно [84]) представлена на Рис.3.3.

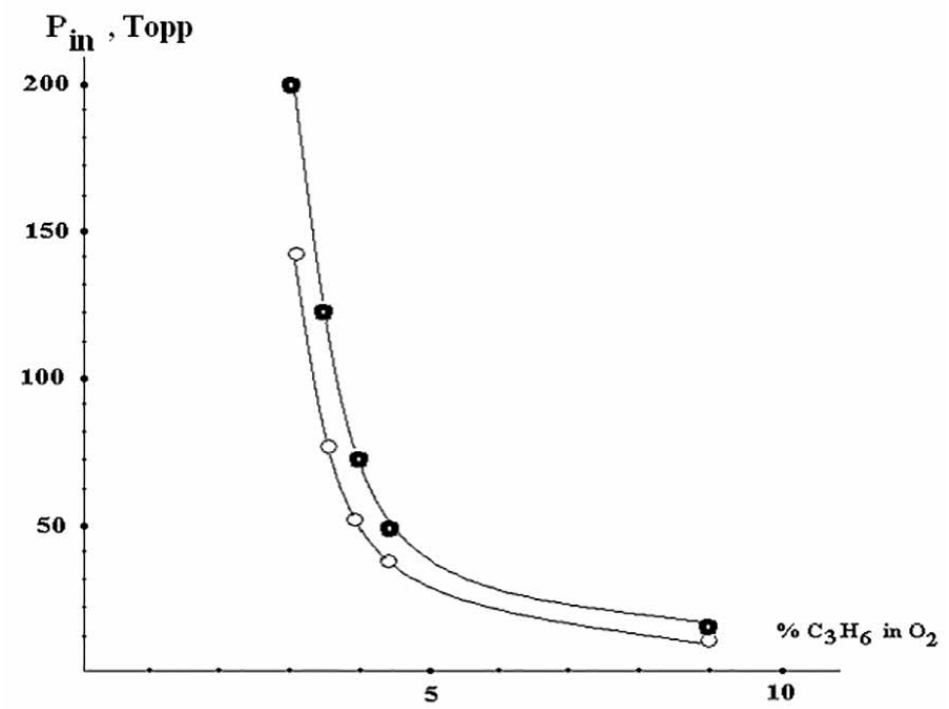


Рис.3.3. Зависимость нижнего предела инициированного воспламенения ($\mathbf{P}_{in}$) в реакторе **I** от концентрации пропилена в кислороде в отсутствие (пустые кружки) и в присутствии ингибитора $Cr(CO)_6$ при давлении насыщенного пара (0.17 Торр).

Как видно из рисунка, в присутствии $Cr(CO)_6$ величина P_{in} заметно увеличивается. Видно также, что разница между P_{in} в отсутствие и в присутствии добавки $Cr(CO)_6$ максимальна при самых низких концентрациях C_3H_6 и уменьшается с возрастанием концентрации C_3H_6 в кислороде. Это означает, что МОС в качестве ингибиторов проявляют наибольшую эффективность в бедных горючим смесях; предотвращение воспламенения именно таких смесей важно при решении проблем взрывобезопасности. Типичная кинетическая кривая хемилюминесценции (306 нм) при инициированном воспламенении и зависимость времени сгорания смеси $\boldsymbol{\tau}$ от содержания ингибитора приведены на Рис.4. Это время ($\boldsymbol{\tau}$) определяли, как интервал времени между поджигающим импульсом и временем достижения максимальной интенсивности хемилюминесценции радикалов ОН. Отметим, что в условиях эксперимента на начальном этапе горения происходит распространение сферического фронта горения от места инициирования, затем пламя касается стенок. В этот момент и достигается максимальная интенсивность хемилюминесценции радикалов ОН. Поэтому величина $\boldsymbol{\tau}$ приблизительно обратно пропорциональна нормальной скорости горения для одного и того же реактора. Зависимость $\boldsymbol{\tau}$ от содержания $Mo(CO)_6$ более резкая, чем в случае $Cr(CO)_6$, и иллюстрирует взаимосвязь между эффективностью МОС и природой металла.

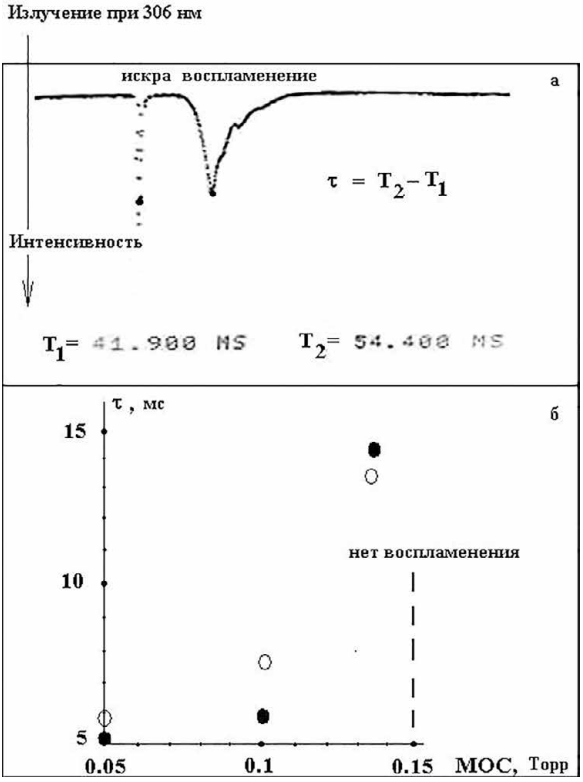


Рис.3.4 а)–типичная кинетическая кривая излучения при 306 нм при инициированном воспламенении, P = 45 Торр, 0.13 Торр $Cr(CO)_6$, τ = 12.5 мс, 4.5% C_3H_6 в O_2;
б)- зависимость времени сгорания **τ** газовой смеси 4.5% C_3H_6 в O_2, (P= 40 Торр) от парциального давления $Cr(CO)_6$ (пустые кружки) и $Mo(CO)_6$ (закрашенные кружки).

Видимые скорости распространения пламен $C_3H_6 + O_2$ измеряли в реакторе II. Было обнаружено, что V_v существенно уменьшается в присутствии МОС, например, V_v = 8.9± 0.2 м/с в смеси 4.5% $C_3H_6 + O_2$ при 70 Торр, но в присутствии 0.1 Торр $Mo(CO)_6$ V_v составляет только 5,4± 0.1 м/с в этих же условиях. Отметим, что V_v на пределе P_{in} составляет 1.25± 0.05 м/с для смеси 4.5% $C_3H_6 + O_2$ и это значение приблизительно в ~ 7 раз меньше чем для стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ на пределе (см. ниже) в согласии с литературными данными [85].

Результаты, приведенные выше, согласуются с литературными данными [75]: V_v в присутствии ингибитора уменьшается приблизительно на 50%. Можно полагать, что молекулы МОС распадаются во фронте пламени с образованием атомов металла, которые быстро реагируют с кислородом. Конденсация образующихся молекул (скорее всего, оксидов) приводит к возникновению наночастиц, и, соответственно, появлению развитой поверхности в объеме реактора, что приводит к эффекту ингибирования вследствие увеличения скорости гетерогенного обрыва реакционных цепей. В этой связи следует отметить, что скорость гибели активных центров на поверхностях оксидов переходных металлов высока [86].

На основании приведенных выше литературных данных следовало ожидать ингибирующего влияния МОС на реакцию окисления водорода. Однако, влияние добавок МОС оказалось промотирующим. Было показано, что величина P_{in} в стехиометрической смеси водорода с кислородом ($2H_2 + O_2$) в присутствии 0.1 Торр $Mo(CO)_6$ уменьшается с 35 Торр (без добавки) до 31 Торр в наших условиях, а в присутствии 0.1 Торр $Cr(CO)_6$ уменьшается до 28 Торр. Это изменение P_{in} в присутствии добавки также иллюстрирует взаимосвязь между эффективностью МОС и природой входящего в соединение атома металла. Значения **τ** в присутствии МОС также уменьшаются, например, с 1.35± 0.1 мс при 36 Торр (без добавки) до 0.8± 0.1 мс при 34 Торр в присутствии 0.1 Торр $Mo(CO)_6$. Соответственно, Vv возрастает с 8.2±0.2 м/с при 43 Торр $2H_2 + O_2$ до 55± 3 м/с в присутствии 0.12 Торр $Mo(CO)_6$ и до 65±3 м/с в присутствии 0.12 Торр $Cr(CO)_6$.

Для обеих исследованных систем инициированное воспламенение в присутствии МОС сопровождается интенсивным излучением со спектром, подобным излучению черного тела в области 400-900 нм в согласии с литературными данными [75]. Спектр не имеет линейчатой структуры и, вероятнее всего, связан с выделением энергии в процессе фазообразования и конденсации твердых частиц. Наличие атомов металлов при разложении МОС в пламени определяли спектроскопически.

Было показано, что при инициированном воспламенении стехиометрической смеси водорода с кислородом в присутствии карбонила хрома в спектре излучения наблюдаются интенсивные резонансные линии атомов хрома (425.4, 427.4 и 429 нм) [69]. В спектре излучения стехиометрической смеси $CH_4 + O_2$ в присутствии этой же добавки линии атомов хрома в ~10 раз менее интенсивны, чем в водород-кислородной смеси (Рис.3.5).

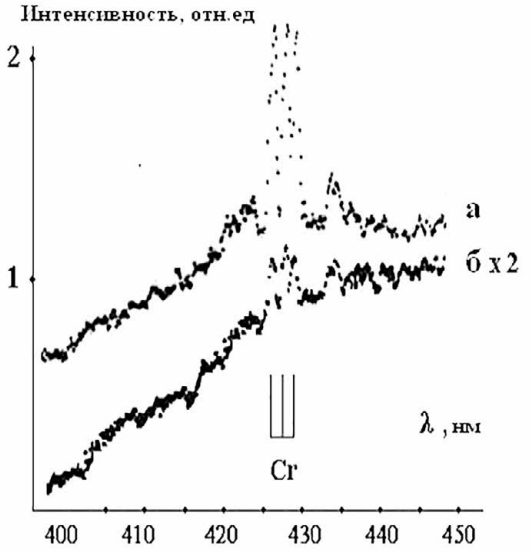


Рис.3.5. Эмиссионные спектры инициированного воспламенения в интервале 400– 450 нм в реакторе **I**: Стехиометрическая смесь $2H_2+O_2$ в присутствии 0.17 Торр $Cr(CO)_6$, P =200 Торр; б) $CH_4 +2O_2$ в присутствии 0.17 Торр. $Cr(CO)_6$, P = 200 Торр.

На Рис.3.6 приведена кинетика излучения при инициированном воспламенении смеси $2H_2 + O_2$ при давлении 120 Торр в присутствии 0.15 Торр $Cr(CO)_6$ на трех длинах волн: радикалов ОН, резонансной линии атомарного хрома 427.4 нм и длине волны 860 нм, соответствующей континуальному спектру.

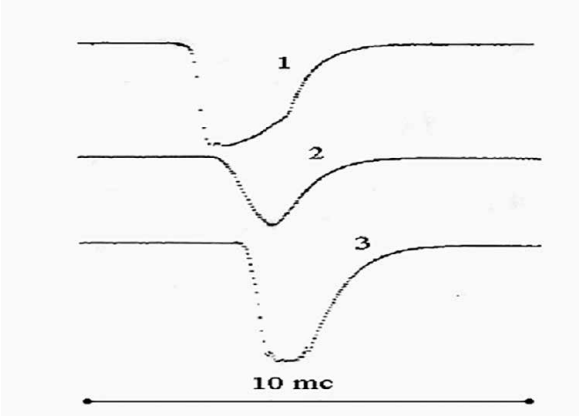


Рис.3.6. Осциллограмма кинетики излучения при инициированном воспламенении 120 Торр $2H_2 + O_2$ в присутствии 0.15 Торр $Cr(CO)_6$ на длинах волн радикалов ОН (1), резонансной линии атомарного хрома 427.4 нм (2) и длине волны 860 нм, соответствующей континуальному спектру (3).

Из Рис. 3.6 видно, что на начальном этапе горения возникают радикалы ОН, затем появляется линия атомов хрома и, наконец, континуальный спектр [87]. Эти результаты позволяют сделать следующий вывод о последовательности превращений в волне горения. При горении смеси $2H_2 + O_2$ в присутствии МОС карбонил металла во фронте горения распадается с образованием атомов металла, которые, окисляясь, образуют частицы оксида. Эти последние конденсируются с излучением континуального спектра. Укажем, что возбуждение атомов хрома имеет химическую природу, поскольку саморазогрев при горении стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ в наших условиях составляет около 2000K [88] и недостаточен для теплового возбуждения атомов хрома.

Обнаружение промотирующего действия $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ на процесс окисления водорода, в котором атомы водорода являются основными носителями реакционных цепей, указывает на то, что механизм ингибирования, описанный в [78, 79] и основанный на учете гибели атомов водорода на молекулах ингибитора, требует корректировки.

Наблюдение промотирования окисления водорода карбонилами металлов указывает также на то, что роль атомов водорода в развитии цепей при горении углеводородов не является определяющей и заключается в участии в более длинных цепях, чем при окислении водорода, вопреки некоторым современным представлениям [89]. Хотя скорость гибели атомов водорода на массивной поверхности оксида высока [86], наночастицы, содержащие атомы металла, очевидно, реагируют по иному пути с носителями цепей реакции окисления водорода. Этот путь может быть аналогичен промоти-

рующему действию платиновой черни на эту реакцию [90]. Действительно, атомы водорода ввиду их высокой реакционной способности предотвращают окисление атомов металла, поэтому частицы металла оказывают промотирующее действие на горение водорода. С другой стороны, при окислении углеводородов, когда количество атомов водорода не столь значительно, частицы оксида металла проявляют ингибирующее действие. Действительно из Рис.3.5 видно, что в пламени углеводорода атомов металла на порядок меньше. Как показано в [91], промотирующее действие материала поверхности обусловлено гетерогенным развитием реакционных цепей, а не только реакцией зарождения цепей, которая не влияет на критические условия самовоспламенения. Результаты, полученные в этой части работы, демонстрируют способность наночастиц, образующихся при термическом разложении МОС, как промотировать горение водорода, так и ингибировать горение пропена.

Влияние активных химических добавок на горение смесей природного газа с воздухом при атмосферном давлении.

Обеспечение взрывобезопасности метано - воздушных смесей считается одной из наиболее актуальных научно-технических проблем водородной и топливной энергетики. Однако, к настоящему времени в механизме горения метана важнейшие элементарные реакции, в которых осуществляется развитие реакционных цепей, достоверно не установлены. С этим фактом связаны трудности при подборе эффективного ингибитора горения метана. Как известно [92] в процессе окисления метана выделяют по крайней мере два определяющих набора реакций - окисление метана до CO и окисление CO до CO_2. Эффективный ингибитор должен замедлять оба этих процесса. Поэтому для подавления горения метана следует использовать комбинированные (многокомпонентные) ингибиторы, с целью одновременного воздействия на элементарные реакции каждого из определяющих наборов стадий в механизме горения. В настоящей работе определяли влияние различных комбинированных ингибиторов (см. ниже) на нижний концентрационный предел (НКП) инициированного воспламенения смесей ПГ с воздухом.

Эксперименты по определению эффективности ингибиторов проводили следующим образом. Предварительно в реакторе IV при 1 атм и 298 К определили НКП, который составил 4.65± 0.05%. Эта величина представляла собой среднее арифметическое между такими концентрациями ПГ в воздухе, при меньшей из которых инициированное воспламенение не наблюдали, а при большей – наблюдали. В согласии с [88] НКП ПГ ниже, чем НКП чистого метана. В следующей серии экспериментов определяли величину НКП смесей ПГ с воздухом в присутствии паров $Mo(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, бутирилферроцена $C_5H_5FeC_5H_4COC_3H_7$. Было обнаружено, что эти металлоорганические соединения в концентрациях ~ 0.04%, что приблизительно соответствует давлению их насыщенных паров, обладают сравнимой эффективностью и повышают НКП не более чем на 10%. Это означает, что МОС являются слабо эффективными ингибиторами в области НКП для смесей ПГ с воздухом.

Сравнение эффективности ингибирования смесей ПГ с воздухом в области НКП комбинированными ингибиторами (галогензамещенными углеводородами CF_2Cl_2, C_4H_9J, CCl_4, $CHCl_3$ и SF_6 в присутствии одного и того же количества карбонила хрома (0.17 Торр)) приведено на Рис.3.7. Отметим, что в качестве меры эффективности добавки использовали увеличение времени сгорания **τ** и уменьшение интегральной интенсивности хемилюминесценции I. Из Рис.3.7 видно, что добавка карбонила металла заметно повышает эффективность использования CCl_4 в качестве ингибитора. Из Рис.3.7 также видно, что добавка SF_6 проявляет наибольшую эффективность, наименее эффективным ингибитором является $CHCl_3$. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что наличие атомов водорода в молекуле активной добавки не способствует увеличению ее ингибирующей эффективности.

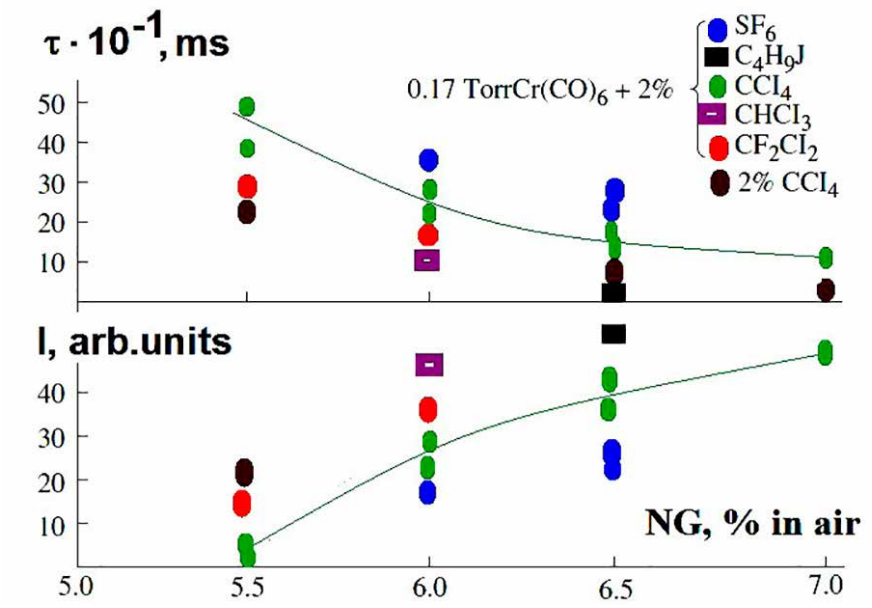


Рис.3.7. Времена сгорания и интенсивности хемилюминесценции при инициированном воспламенении смесей природного газа с воздухом в присутствии шестифтористой серы и ряда галогенированных углеводородов. Во всех опытах одна и та же добавка 0.17 Торр $Cr(CO)_6$. P = 750 Торр. Кривая проведена через точки, соответствующие смеси 0.17 Торр $Cr(CO)_6$ + 2% CCl_4.

Следует отметить, что индивидуальные добавки SF_6, CCl_4, взятые в количествах более 2% об., не проявляют возрастания ингибирующей эффективности, а наоборот, промотируют горение ПГ с воздухом, что согласуется с результатами работы [93], в которой исследовали влияние добавок CF_3J, CF_3Br, $C_2F_4Br_2$ на горение метано-воздушных смесей. В [93] показано, что увеличение количества добавок свыше 2% об. не приводит к увеличению ингибирующей эффективности, а CF_3J в количествах свыше 2% об. промотирует горение.

Промотирующий эффект, полученный при содержании ингибирующих добавок более 2% об. является следствием того, что при окислении ингибирующих добавок, содержащих углерод и галоген, образуются активные промежуточные частицы, участвующие в реакциях развития реакционных цепей.

Отметим, что в современной периодике имеются публикации [94], в которых утверждается, что замедление пламени в присутствии ингибитора связано с процессами на поверхности реактора. Нетрудно убедиться, что в условиях наших опытов ингибирование и предел по распространению пламени по концентрации ингибитора наблюдаются при центральном поджиге, когда сферический фронт пламени не успевает дойти до стенок реактора, т.е. любые потери в стенку, в том числе гетерогенные реакции отсутствуют. Следовательно, предел по распространению пламени обусловлен гибелью активных центров в реакции с ингибитором, а не процессами на поверхности реактора.

Резюмируем результаты, представленные в § 3.

Установлено, что малые добавки (~ 10^{-1} %) гексакарбонилов хрома и молибдена промотируют горение стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, и, вместе с тем, ингибируют окисление пропилена. Это означает, что роль атомов водорода в развитии цепей при инициированном окислении углеводородов при комнатной температуре не является определяющей и заключается, по крайней мере, в участии в более длинных цепях, чем при окислении водорода. Поэтому известный в литературе кинетический механизм ингибирования горения углеводородов карбонилами, основанный на учете реакций обрыва атомов водорода, требует корректировки. В пламени окисления водорода в присутствии гексакарбонила хрома обнаружены возбужденные атомы хрома. Проведено сравнение ингибирующей эффективности паров ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, бутирилферроцена $C_{14}H_{16}FeO$, шестифтористой серы SF_6 и ряда галогензамещенных углеводородов (CF_2Cl_2, C_4H_9J, CCl_4, $CHCl_3$) на горение смесей природного газа с воздухом.

Глава 2.
Закономерности воспламенения и горения угольных газовзвесей.

Взрывы пыли представляют реальную опасность в ряде отраслей обрабатывающей и горнодобывающей промышленности, когда осуществление технологического процесса сопровождается образованием взвесей горючих частиц в газе, содержащем окислитель [95]. Экспериментальные исследования показали, что опасность взрыва пыли становится намного выше, если в газе содержится даже незначительное количество горючего реагента. Таким образом, минимальная энергия воспламенения угольной газовзвеси (ГВ) может быть уменьшена в 20–30 раз при добавлении к ГВ небольших количеств метана (2-3 %) [96]. Такие условия типичны для шахт, где горючие компоненты, угольная пыль и метан, присутствуют одновременно. Это представляет собой еще большую опасность в закрытых объемах, например, шахтах, в которых последствия взрыва являются особенно разрушительными. Поэтому закономерности воспламенения и горения угольных ГВ, содержащих природный газ и кислород при комнатной и повышенных температурах представляют существенный интерес. Такие ГВ далее будем называть гибридными.

§ 4. Воспламенение газовзвесей, содержащих природный газ и кислород

Описанное в данном параграфе исследование посвящено установлению влияния угольных порошков различных типов углей на период задержки самовоспламенения **τ**, т.е. на воспламеняемость стехиометрической смеси 33% природного газа + O_2. В экспериментах стенки реактора покрыты угольным порошком (размер частиц ~ 90 μm).

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили при общем давлении 73 Торр в диапазоне температур 958-1128 К в нагретом кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 3.6 см и длиной 25 см. Реактор откачивали до 10^{-2} торр с использованием форвакуумного насоса 2РВН-5Д. Исследуемую газовую смесь (33% природного газа + O_2 или чистый O_2) напускали из перепускного объема в нагретый реактор до нужного давления.

При самовоспламенении регистрировали излучение электронно- возбужденных радикалов ОН ($A^2\Sigma^+$) на длине волны 306 нм с использованием тонкого световода, интерференционного светофильтра ($\Delta l = 25$ нм) и ФЭУ-71. Сигнал с ФЭУ подавали на один из лучей двухлучевого запоминающего осциллографа С9-16, включенного в опережающем режиме. Кран напуска смеси в реактор был снабжен зачерненным лепестком из тонкого оргстекла, который при закрытом кране перекрывал поток света с излучателя на фотодиод. Когда кран открывали, и горючая смесь начинала поступать в реактор, лепесток смещался, и сигнал с фотодиода поступал на вход синхронизации осциллографа С9-16. Это позволяло с высокой точностью измерять периоды задержки воспламенения, которые определяли как интервал времени между моментом напуска и достижения максимальной интенсивности хемилюминесценции воспламенения.

Самовоспламенение регистрировали также с помощью скоростной цифровой кинокамеры Casio Exilim F1 Pro (скорость съемки 30 ÷ 1200 кадров/с), сигнал с которой подавали на компьютер. Природный газ (ПГ) содержал 98% CH_4, 2% пропана и бутана. В отдельных экспериментах было исследовано самовоспламенение стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ на угольным покрытием. В экспериментах использовались следующие типы углей: длиннопламенный уголь (~38 % летучих, ГОСТ 10101-79б уголь Д), слабоспекающийся уголь (~17 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь СС), и антрацит (~8 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь А). Поверхность реактора покрывали следующим образом. Суспензию угольного порошка (0.2 г) в этаноле (2 мл) помещали в реактор и вращали при откачке для удаления жидкости. Эмиссионные спектры воспламенения регистрировали с использованием спектрографа со скрещенной дисперсией СТЭ-1, оборудованным видеокамерой Sony DCR-SR200E, чувствительной в спектральном диапазоне 420-900 нм, сигнал с которой подавали на компьютер. Спектры анализировали с использованием пакета программ AmLab Hesperus 3.0 бета.

Результаты и обсуждение эксперимента

Период задержки воспламенения (**τ**) представляет собой сумму времени прогрева горючей смеси до температуры стенок реактора и периода индукции. Предварительно был определен **τ** стехиометрической смеси (33% ПГ + O_2) над кварцевой поверхностью, обработанной 30% плавиковой кислотой, который использовали в качестве контрольной величины. Сравнение с ней позволяло оценить влияние угольной пыли на процесс воспламенения. Величина **τ** составила 48±2 с при 685 °С в хорошем согласии с литературными данными [97], полученными для той же температуры.

Было обнаружено, что над поверхностью угля Д эта газовая смесь не самовоспламеняется даже при 1013 К. Однако, после термической обработки покрытия Д при 1128 К в течение 12 часов под вакуумом наблюдалось самовоспламенение этой смеси при 968 К. Величина **τ** составила 280±20 с. Полученный результат означает, что при нагревании угольный порошок Д выделяет химические соединения, эффективно ингибирующие горение ПГ.

Было установлено, что стехиометрическая смесь 33% ПГ + O_2 не самовоспламеняется при 1013 К как над поверхностью угольного порошка СС, так и над поверхностью угольного порошка марки А. Самовоспламенение смеси 33% ПГ + O_2 наблюдалось при 1013 К только после термического отжига под вакуумом при 1128 К в течение 3.5 часов (покрытие СС) или в течение 2 часов (покрытие А). Для этих поверхностей величины **τ** составили 0.5 и 0.2 с, соответственно. Воспламенение сопровождалось возникновением множества ярких искр в реакторе. Следовательно, термическая обработка угольного порошка под вакуумом сопровождается выделением летучих веществ, ингибирующих самовоспламенение ПГ. Можно полагать, что описанная процедура, включая термический отжиг, позволяет различить тип угля с использованием измеренной величины **τ**.

Поскольку время задержки воспламенения газовой смеси 33% ПГ + O_2 над угольными порошками СС и А, прошедшими термическую обработку, оказалось значительно меньше **τ** этой смеси в кварцевом реакторе (**τ** = 48 с) и сопровождалось возникновением искр, то имеется основание предположить, что в этом случае сначала наблюдается воспламенение порошка угля и уже затем инициированное горением угольного порошка воспламенение газовой смеси 33% ПГ + O_2. Следовательно, в определенных условиях угольный порошок может зажечь смеси метана с кислородом, хотя обычно считается, что эти два процесса происходят в обратной последовательности, а именно, взрыв смесей воздуха метана в шахтах вызывает сгорание и взрыв угольной пыли [95].

Была предпринята попытка использовать угольные порошки в качестве ингибиторов воспламенения водорода. Для этого исследовали самовоспламенение стехиометрической смеси $2H_2$ +O_2 в той же экспериментальной установке над покрытием СС в интервале температур 830 - 930 К и давлении 5-15 Торр. Зависимости нижнего предела самовоспламенения по давлению P_1 от температуры стехиометрической водород – кислородной смеси ($2H_2$ +O_2) в реакторе, покрытом оксидом магния (MgO) или порошком угля марки СС приведены на Рис.4.1.

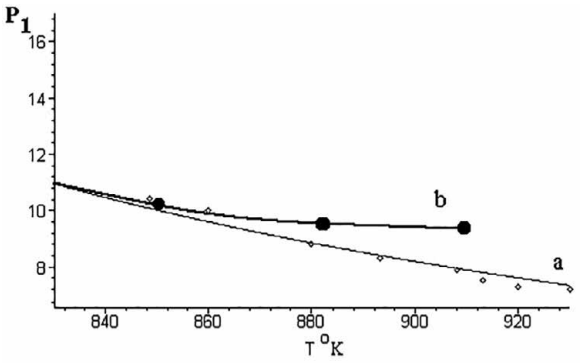


Рис.4.1. Зависимости нижнего предела самовоспламенения $2H_2 + O_2$ над поверхностью MgO (а) (диффузионная область обрыва цепей [88])и поверхностью угля СС (б).

Напомним, что покрытие стенок реактора оксидом магния обеспечивает диффузионную область обрыва активных центров горения [28]. Т.к. при температурах ниже 900 К обе зависимости совпадают, то угольное покрытие также обеспечивает диффузионную область обрыва. Вместе с тем, с увеличением температуры выше 900 К величина P_1 для угольной поверхности превышает диффузионный предел. Поскольку предела по давлению выше диффузионного быть не может [28], то, следовательно, изменилась кинетика окисления водорода. Это означает, что летучие соединения, выделяющиеся из горячего угольного порошка, обладают ингибирующим действием на горение водорода. Однако, воздействие угольной поверхности на самовоспламенение водорода в кислороде значительно слабее по сравнению с ее воздействием на самовоспламенение ПГ, т.к. в последнем случае это воздействие приводит к полному подавлению воспламенения. Этот результат согласуется с данными [98], где показано, что для процессов окисления водорода и углеводородов природа активных центров, участвующих в реакции разветвления, различна.

В следующих экспериментах использовали реактор, стенки которого покрывали порошком антрацита. Реактор был нагрет до 968 К; процедура термической обработки (дегазация) не была выполнена. Было установлено, что напуск чистого кислорода до 73 Торр приводит к воспламенению, которое сопровождается появлением множества искр в реакторе через 0.2 с (воспламеняется угольная пыль, сдуваемая со стенок реактора струей газа). В этих же условиях стехиометрическая смесь природного газа с кислородом, как было показано выше, не самовоспламеняется.

Было обнаружено, что напуск 73 Торр кислорода при 968 К над поверхностью угля Д, предварительно термически обработанного при 1128 К в течение 5 часов, сопровождается короткой вспышкой синего цвета с задержкой < 0.1 с. В этом случае воспламенение не сопровождается появлением искр в реакторе. Было установлено, что в спектре вспышки наблюдается интенсивная эмиссия радикалов CH ($A^1\Delta–X^2\Pi$) в области 431 нм (Рис.2).

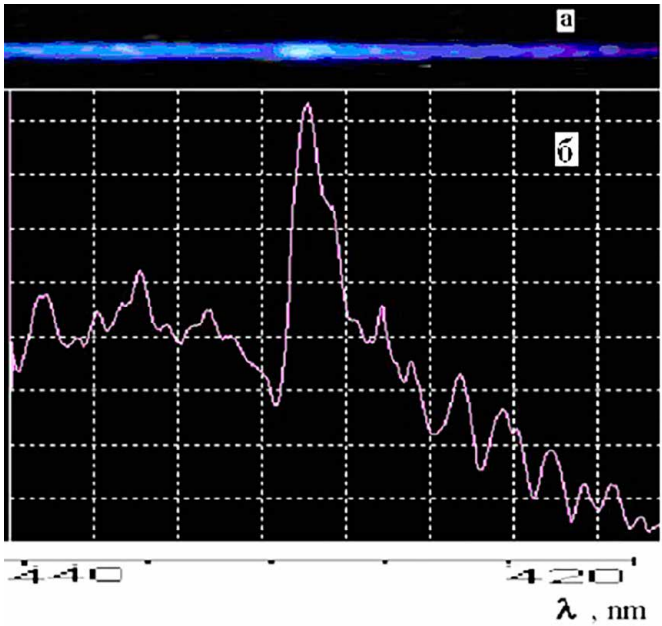


Рис.4.2. Спектр излучения электронно-возбужденных радикалов CH ($A^1\Delta - X^2\Pi$) при 431 нм при реакции кислорода с угольным покрытием (P = 73 Торр). T= 973 K, исходный спектр, б) спектр после компьютерной обработки.

Спектр излучения показывает, что летучие вещества, продолжающие выделяться из угольного порошка даже после термического отжига, горят в кислороде, при этом в качестве промежуточных продуктов образуются электронно-возбужденные радикалы CH ($A^1\Delta$). Эти вещества представляют собой, очевидно, углеводороды, вероятно, полициклические ароматические углеводороды, т.к. нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения этих веществ в кислороде и воздухе значительно ниже по сравнению с пределами воспламенения метана [99]. Только эти летучие вещества могут обеспечить эффект ингибирования самовоспламенения ПГ в кислороде. Это объясняет экспериментальный факт возникновения синей вспышки в реакции чистого O_2 с угольным покрытием.

Из полученных результатов следует, что угольные частицы могут вызвать воспламенение смеси природного газа с кислородом, только если поверхность реактора, покрытая углем, дегазирована. Время дегазации определяется типом угля. Выполненные эксперименты показали, что газы, выделяющиеся из угольного порошка во время термообработки, имеют заметный ингибирующий эффект на горение природного газа, при этом ингибирующий эффект этих газов на окисление водорода значительно слабее. Следовательно, атомы водорода не играют значительной роли в процессах развития реакционных цепей при горении углеводородов.

Эксперименты показали, что существуют ситуации, в которых угольная пыль может быть основным источником опасности, потому что при определенных условиях угольная пыль самовоспламеняется раньше, чем смеси природного газа с кислородом.

§ 5. Воспламенение угольных порошков в присутствии природного газа, кислорода и химически активных добавок

Как было указано в предыдущем параграфе, взрывы пыли опасны в обрабатывающих и горнодобывающих отраслях промышленности, когда происходит формирование взвесей горючих частиц в газе, содержащем окислитель. Поэтому исследование закономерностей воспламенения угольных газовзвесей (ГВ), содержащих газообразное горючее и окислитель, представляет непосредственный практический интерес.

В предыдущем параграфе для трех сортов угольного порошка было показано [100], что стехиометрическая смесь природного газа (ПГ) с кислородом не воспламеняется в нагретом до 700°C кварцевом реакторе, стенки которого покрыты угольным порошком. Авторами [100] этот результат объяснялся выделением из угольного порошка летучих соединений, ингибирующих самовоспламенение и горение ПГ, а не способностью развитой поверхности обрывать реакционные цепи. Такой вывод основывался на факте повышения в нагретом реакторе нижнего предела самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ по сравнению с диффузионной областью обрыва цепей [100].

Данное исследование посвящено выявлению влияния различных факторов на воспламенение гибридной газовзвеси, состоящей в каждом эксперименте из угольного порошка одного из трех рассмотренных в предыдущем параграфе типов и стехиометрической смеси природного газа и кислорода. Другой целью являлось установление возможности управления воспламенением такой ГВ с помощью небольших количеств химически активных добавок.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили при общем давлении 73 Торр и температуре 685°C в нагреваемом кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 3.6 см и длиной 25 см. Создание угольной ГВ в реакторе осуществляли следующим образом (Рис.5.1).

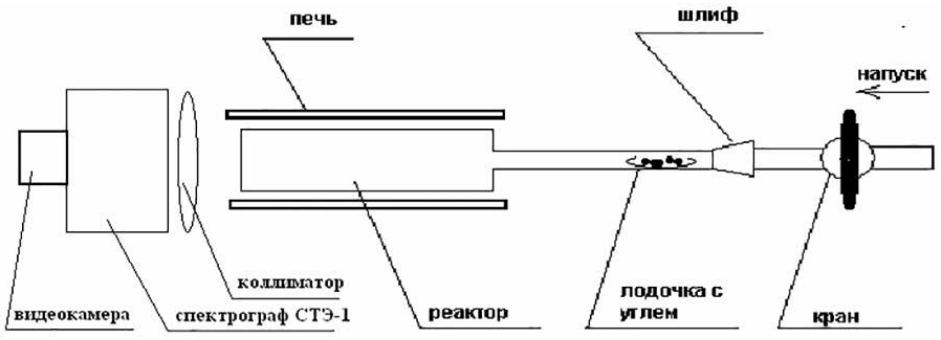


Рис.5.1. Схема экспериментальной установки по созданию гибридной ГВ в реакторе.

Угольный порошок (0.2 г, размер частиц ~ 90 мкм) помещали в кварцевую лодочку, которую располагали вблизи входного отверстия реактора. Затем реактор откачивали до 10^{-2} Торр. Далее угольный порошок вбрасывали в откачанный реактор потоком газовой смеси заданного состава из перепускного объема. Перепускной объем был калиброван и позволял одним поворотом крана (Рис.5.1) напустить газ в реактор до необходимого давления (в данной работе 73 Торр). При достижении необходимого давления реакционный сосуд отсекали поворотом крана от буферного объема (Рис.5.1). Воспламенение регистрировали с помощью цветной быстродействующей цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (30 - 1200 кадров/с). Полученный видеоклип сохраняли в памяти компьютера, затем с помощью покадровой обработки видеоклипа анализировали развитие процесса воспламенения. Как показали результаты обработки видеосъемки, образованная таким образом газовзвесь существовала в объеме реактора около 10 с. Спектры излучения воспламенения регистрировали с помощью спектрографа СТЭ-1 со скрещенной дисперсией. Спектры снимали цифровой видеокамерой Sony DCR-SR200E, чувствительной в диапазоне длин волн 420-900 нм. Полученную запись затем сохраняли в памяти компьютера. Спектры анализировали с использованием пакета программ AmLab Hesperus 3.0 бета. Использованный в экспериментах природный газ содержал 98% метана и 2% пропана и бутана. Реагенты O_2, CCl_4 использовали марки “ОСЧ”. По данным ИК – спектрофотометрии [30] чистота дихлорсилана (ДХС) составляла 98%.

В экспериментах использовали следующие типы углей со средним размером частиц < 90 мкм: длиннопламенный уголь (~38 % летучих, ГОСТ 10101-79б уголь Д), слабоспекающийся уголь (~17 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь СС), и антрацит (~8 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь А). В одном из экспериментов использовали порошок угля СС размером < 60 мкм. В ряде экспериментов поверхность реактора покрывали угольным порошком. Для этого суспензию угольного порошка (0.2 г) в этаноле (2 мл) помещали в реактор, соединенный с вакуумным насосом, который обеспечивал откачку паров этанола. Во время откачки паров реактор вращали для получения равномерного покрытия.

Результаты и обсуждение эксперимента

Предварительно было определено значение периода индукции самовоспламенения стехиометрической смеси ПГ и кислорода (33% ПГ + 67.0 % O_2), которое обозначим буквой **τ,** над кварцевой поверхностью, обработанной 30% плавиковой кислотой. Значение **τ** составило 48±2 с при 685 °С в хорошем согласии с литературными данными [97]. Это значение периода индукции использовали в качестве контрольной величины, сравнение с которой позволяло судить о влиянии различных факторов на процесс воспламенения.

В первой серии экспериментов поверхность реактора покрыли порошком угля А. Затем в реактор был вброшен угольный порошок Д потоком чистого кислорода, при этом через 0.5 с наблюдалась интенсивная вспышка. Однако, если порошок угля Д вбрасывали в реактор стехиометрической смесью 33% ПГ+67.0 % O_2, наблюдали только слабое свечение. Отметим, что в предыдущем параграфе [100] установлено, что напуск чистого O_2 без угольного по-

рошка, в тех же условиях в тот же реактор также приводит к интенсивному воспламенению, т.е. в обоих случаях воспламеняются летучие вещества, входящие в состав угля, покрывающего поверхность реактора.

В эмиссионном спектре интенсивной вспышки наблюдаются интенсивные излучательные полосы радикалов C_2 ($A^3P_g - X^3P_u$) (переходы 1-0, 0-0) [101], наряду с эмиссией радикалов CH ($A^1\Delta - X^2\Pi$) [101] при 431 нм, обнаруженных в [100] в спектре воспламенения летучих веществ, выделившихся из угольного порошка, в кислороде (Рис.5.2).

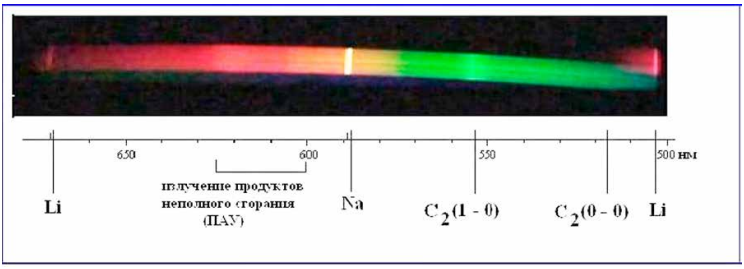


Рис.5.2. Эмиссионный спектр воспламенения летучих веществ, выделившихся из угольного порошка Д, в кислороде (73 Торр, 685 °С).

Как известно из литературных данных [101], эти спектральные линии не связаны с окислением углерода. Следовательно, можно предположить, что летучие вещества, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, горят в кислороде с образованием электронно-возбужденных радикалов C_2, и представляют собой углеводороды [102, 103].

Было обнаружено, что при самовоспламенении смеси 33% ПГ + 67%O_2 в покрытом угольным порошком А и прошедшем двухчасовой отжиг при температуре 800°С реакторе (процедура описана в § 4), наряду с системами полос C_2, радикалов CH и атомными линиями щелочных металлов (Li, Na, K, Rb [102]) в красной области спектра наблюдается еще одна система полос (Рис. 5.3а).

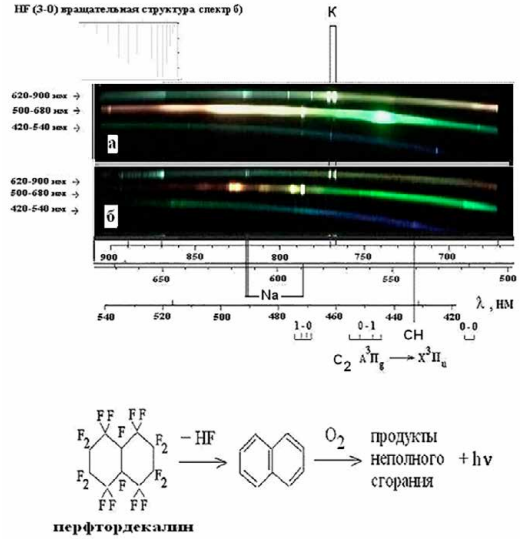


Рис.5.3. Эмиссионные спектры:
а) самовоспламенения смеси 33% ПГ + 67%O_2 в покрытом угольным порошком А и термически обработанном реакторе (73 Торр, 685 °С);
б) самовоспламенения смеси 33% ПГ + 67%O_2 + 5 Торр $C_{10}F_{18}$ над кварцевой поверхностью при тех же условиях (685 С, 73 Торр).

Эта красная система полос отсутствует в спектре излучения самовоспламенения 33% ПГ + 67%O_2 над кварцевой поверхностью при тех же условиях (685°С, 73 Торр). С целью установления природы возникновения обнаруженной красной системы полос к смеси 33% ПГ + 67%O_2 было добавлено 5 Торр перфтордекалина ($C_{10}F_{18}$) до общего давления 73 Торр, (опыты проводились над кварцевой поверхностью.). Спектр излучения самовоспламенения этой смеси приведен на Рис.5.3б. Т.к. в спектре наблюдается излучение колебательно-возбужденных молекул HF (3-0) [103], то можно предположить, что эти молекулы образуются при отщеплении атомов F из молекул $C_{10}F_{18}$. Из-за отщепления атомов F в молекулах перфтордекалина должны возникать двойные связи, т.е. молекула приобретает ароматический характер, как показано на Рис.5.3. Далее при горении это ароматическое соединение окисляется, при этом продукты неполного окисления образуются в электронно-возбужденном состоянии и излучают в красной области спектра [103].

Действительно, как видно из Рис.5.3, красная система полос излучения в спектре б), полученном при горении смеси 33% ПГ + 67%O_2 + 5 Торр $C_{10}F_{18}$ над кварцевой поверхностью наблюдается в том же интервале длин волн (600-630 нм) как и в спектре а), полученном при горении смеси 33% ПГ + 67%O_2 в покрытом угольным порошком А реакторе. Кроме того, спектр а) в указанном интервале длин волн практически совпадает со спектром излучения, принадлежащим электронно-возбужденным продуктам неполного окисления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), приведенном в [103]. Таким образом, при использовании добавок перфтордекалина моделируется образование и сгорание ПАУ при горении природного газа в присутствии углеродсодержащей газовой добавки, образующейся при нагревании угольной пыли.

В следующей серии опытов было показано, что, если гибридная ГВ создается с использованием смеси 9% ПГ + 91.0 % O_2 (бедная смесь) и любого типа угольного порошка (Д, СС, А) то свечение такой гибридной ГВ в реакторе, покрытом порошком угля А, также очень слабое, то есть резкое воспламенение отсутствует. Однако, если для формирования гибридной ГВ использовали порошок угля СС размером < 60 мкм и газовую смесь 9% ПГ + 91.0 % O_2, то наблюдалось интенсивное воспламенение. Это означает, что предел воспламенения гибридной угольной ГВ определяется не только содержанием ПГ в газовой смеси, но и размером угольных частиц, что согласуется с данными [104].

Отметим, что видеозапись всех интенсивных воспламенений гибридных ГВ в условиях данной работы показала, что если в объеме реактора происходит воспламенение ПГ, то этому воспламенению всегда предшествует воспламенение угольного порошка, которое проявляется в виде возникновения искр в реакторе.

Было установлено, что впрыск угольного порошка смесью 4.5 % ПГ + 95.5 % O_2 в покрытый порошком угля А реактор дает интенсивную вспышку только в том случае, если гибридная ГВ формируется с использованием порошков СС и А. Следует отметить, что гибридная ГВ, созданная с использованием порошка А, дает самую интенсивную вспышку. Таким об-

разом, чем меньшее количество летучих веществ содержит угольный порошок, тем более интенсивное воспламенение гибридной ГВ, созданной с помощью смеси 4.5 % ПГ + 95.5 % O_2, наблюдается на опыте. Укажем, что газовая смесь (4.5 % ПГ + O_2) в этих условиях (при температуре 685°С и давлении 73 Торр) находится вне области самовоспламенения, то есть воспламенение угольного порошка инициирует воспламенение газовой смеси.

Дальнейшая серия экспериментов была проведена в кварцевом реакторе, обработанном плавиковой кислотой. Если гибридную газовзвесь формировали с использованием угольного порошка СС (средний размер частиц < 90 мкм) и газовой смеси 9% ПГ + 91.0 % O_2, то в реакторе наблюдали интенсивное воспламенение. Этот результат означает, что уголь, покрывающий поверхность реактора (в отличие от поверхности кварца, обработанной HF) выделяет при нагревании некоторый ингибитор, который предотвращает воспламенение смеси, содержащей ПГ, что согласуется с результатами наших предыдущих исследований, описанных в §4. Обобщение результатов по воспламеняемости порошков углей в реакторе, стенки которого обработаны угольным порошком А, приведены в **Таблице**. Из результатов **Таблицы** видно, что чем больше летучих соединений содержит угольный порошок, использованный для создания газовзвеси, тем при меньших концентрациях O_2 происходит ее воспламенение.

Таблица

Концентрация ПГ в кислороде, %				
Тип угля размер 90 мкм	33	9	4.5	0
Д	-	-	-	+
СС	-	- + если размер частиц угля 60 мкм, или поверхность реактора не покрыта углем.	+	+
А	- + в присутствии 3% дихлорсилана	-	+	+

Значок + означает воспламенение, значок - означает, что воспламенения нет

Следующий ряд опытов был направлен на установление возможности управления воспламенением гибридной ГВ, содержащей угольный порошок и ПГ+ O_2 с помощью небольших количеств химически активных добавок. Опыты проводили в реакторе, обработанном плавиковой кислотой. Известно, что четыреххлористый углерод CCl_4 действует как ингибитор на воспламенение и горение углеводородо - воздушных смесей [71]; дихлорсилан (SiH_2Cl_2) реагирует с кислородом при более низких концентрациях и температурах по сравнению с метаном [4, 105]. Эти добавки CCl_4 (возможный ингибитор) и SiH_2Cl_2 (возможный промотор) использовали в экспериментах. В опытах с использованием CCl_4 была сделана попытка ингибировать воспламенение угольного порошка, в чистом кислороде. Было показано, что, если ГВ для любого типа угольного порошка формировали с использованием смеси (2 - 3.5 %) CCl_4 + O_2, то в реакторе наблюдалась интенсивная вспышка. Это означает, что в этих условиях, малые добавки CCl_4 не проявляют ингибирующего действия на воспламенение газовзвеси угольного порошка в кислороде.

В экспериментах с добавками SiH_2Cl_2 предварительно определили величину периода индукции самовоспламенения τ смеси 3% SiH_2Cl_2 и 33% ПГ+64.0 % O_2. Она составила 13 ± 2 с при давлении 73 Торр и температуре 685 С. Когда порошок угля Д был введен в реактор, стенки которого были обработаны HF, с использованием смеси 33% ПГ + 64.0 % O_2 + 3% SiH_2Cl_2, то наблюдали интенсивное воспламенение через 1 с. Между тем присутствие угольного порошка должно было бы увеличить, а не уменьшить время воспламенения газовой смеси, т.к. скорость гетерогенной гибели активных частиц должна была бы возрастать за счет увеличения поверхности конденсированной фазы.

Отметим также, что в предыдущих опытах нам удалось воспламенить порошок угля Д только чистым кислородом, при этом гибридная ГВ, содержавшая 33% ПГ + 67.0 % O_2 без SiH_2Cl_2 и угольные порошки любого используемого в экспериментах типа, воспламенить не удавалось. Это указывает на тот факт, что воспламенение угольной гибридной ГВ, содержащей ПГ, промотируется малыми добавками дихлорсилана.

Таким образом, если стенки реактора не покрыты угольным порошком (то есть если горячая поверхность не выделяет ингибитор) происходит воспламенение даже гибридной ГВ следующего состава: порошок угля Д + стехиометрическая смесь ПГ с кислородом в присутствии промотора (дихлорсилана). Поскольку нами обнаружен промотор, эффективно влияющий на воспламенение гибридных ГВ, следовательно, возможно найти химическое соединение, малые добавки которого будут оказывать ингибирующее действие на этот процесс.

Суммируя проведенные исследования, выделим наиболее важные полученные результаты:

- Порошок угля Д с наибольшим содержанием летучих веществ не воспламеняется в смеси ПГ (4.5-33 %) + O_2, хотя загорается в чистом кислороде;
- Покрытие поверхности реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной ГВ, т.к. при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана.

- Установлено, что воспламенение гибридной угольной ГВ можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана);

- При повышенных температурах воспламенение угольного порошка может предшествовать воспламенению природного газа в реакционном объеме при горении гибридной угольной ГВ.

Как следует из полученных результатов, газы, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, проявляют значительное ингибирующее воздействие на воспламенение и горение гибридных угольных ГВ.

§6. Исследование воспламенения угольных порошков в присутствии кислорода и природного газа методом скоростной киносъемки.

В предыдущих параграфах нами было показано, что (§ 4 [100]):

а) порошки угля с наибольшим содержанием летучих веществ не воспламеняются в смеси природного газа ПГ (4.5-33 %) + O_2, хотя загораются в чистом кислороде;

б) покрытие поверхности нагретого реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной ГВ, т.к. при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана, вероятно полициклический ароматический углеводород;

в) воспламенение гибридной угольной ГВ можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана).

Из результатов § 4, 5 [100, 106] следует, что газы, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, проявляют значительное ингибирующее воздействие на самовоспламенение и горение гибридных угольных ГВ. Укажем, что летучие вещества в угле содержат более 200 химических соединений [95, 107], и это усложняет задачу идентификации соединения или соединений, влияющих на горение метана. Поэтому в данной работе использован макрокинетический подход, позволяющий выявить принципиальную роль летучих компонентов, содержащихся в угольных порошках, на процесс воспламенения. Метод основан на сравнении закономерностей воспламенения и горения порошков, не содержащих летучих веществ (сажа, графит), и порошков угля с различным содержанием летучих. Предваряя полученные результаты, отметим, что закономерности гомогенного горения газов невозможно применить к описанию горения гибридных ГВ. При горении гибридных ГВ процессы горения горючего газа и твердого порошка находятся в тесной взаимосвязи, что согласуется с данными § 4, 5 [100,106].

В настоящем параграфе приведены результаты по исследованию воспламеняемости угольных порошков с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и температурах (650 ÷ 750°С) и выявлению влияния содержания летучих в порошке угля на воспламенение стехиометрической смеси ПГ с кислородом методом скоростной киносъемки. Также проведено исследование закономерностей воспламенения порошков сажи и графита, не содержащих летучих компонентов, в кислороде и стехиометрической смеси природного газа с кислородом.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили при общем давлении 85 Торр и температурах 650 ÷ 750°С в нагреваемом кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 3.6 см и длиной 25 см. Создание ГВ в реакторе осуществляли способом, описанным в § 5. Угольные порошки, а также не содержащие летучих порошки сажи или графита (0.2 г, размер частиц ~ 90 мкм) помещали в кварцевую лодочку, которую располагали вблизи входного отверстия реактора. Затем реактор откачивали до 10^{-2} Торр. Далее порошок вбрасывали в откачанный реактор потоком кислорода или стехиометрической смеси ПГ с

кислородом из перепускного объема. Перепускной объем был калиброван и позволял одним поворотом крана напустить газ в реактор до необходимого давления (в данной работе 85 Торр). При достижении необходимого давления реакционный сосуд отсекали поворотом крана от буферного объема. Воспламенение регистрировали с помощью цветной быстродействующей цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (30 ÷ 1200 кадров/с). Полученный видеоклип сохраняли в памяти компьютера, затем с помощью покадровой обработки видеоклипа анализировали развитие процесса воспламенения. Как показали результаты киносъемки, образованная таким образом газовзвесь существовала в объеме реактора около 10 с. ПГ содержал 98% метана и 2% пропана и бутана. Кислород O_2, использовали марки “ОСЧ”.

В экспериментах использовали следующие типы углей со средним размером частиц ~ 60 мкм: длиннопламенный уголь (~38 % летучих, ГОСТ 10101-79б уголь Д, средний размер частиц 60 мкм), слабоспекающийся уголь (~17 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь СС, средний размер частиц 60 мкм), и антрацит (~8 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь А, средний размер частиц 55 мкм), а также порошки сажи П840Т ГОСТ 38154-88 (частицы содержали несколько фракций: 0.2 мкм, 0.5 мкм, 1.1 мкм, 5 мкм, 10 мкм) и графита элементного ГОСТ 7478-75 (средний размер частиц 55 мкм). Анализ размеров частиц проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора “Analyzette 22” (Германия).

Результаты и обсуждение эксперимента

Для любого типа углей, исследованных в настоящей работе, было обнаружено, что непосредственно в момент вброса угольных частиц в реактор потоком кислорода наблюдается появление искр в реакторе, представляющее собой воспламенение отдельных частиц угольного порошка и не сопровождающееся горением газовой смеси. Этот процесс продолжается около 0.01 с, затем частицы гаснут (Рис.6.1а). После промежутка времени, достигающего нескольких секунд, в течение которого излучение в реакторе не наблюдается, регистрируется интенсивное свечение. Это свечение возникает как в объеме реактора, так и у его стенок и затем охватывает весь объем реактора (Рис. 6.1 б, в). Из Рис.6.1 видно, что время возникновения интенсивного свечения, которое мы трактуем как время воспламенения газовзвеси, заметно меньше для газовзвеси, состоящей из угольного порошка Д, и кислорода, чем для угольного порошка А.

Мы предположили, что свечение, приведенное на Рис. 6.1 б, в, обусловлено горением в кислороде летучих, выделяющихся из нагретого угольного порошка. При этом время $\boldsymbol{\tau_L}$, прошедшее после напуска угольной газовзвеси в реактор, до воспламенения определяется как временем нагрева частиц порошка $\mathbf{t_1}$, выделения летучих из нагретого порошка в газовую фазу $\mathbf{t_2}$, так и периодом задержки воспламенения летучих в кислороде $\mathbf{t_3}$, т.е.

$$\boldsymbol{\tau_L = t_1 + t_2 + t_3}$$

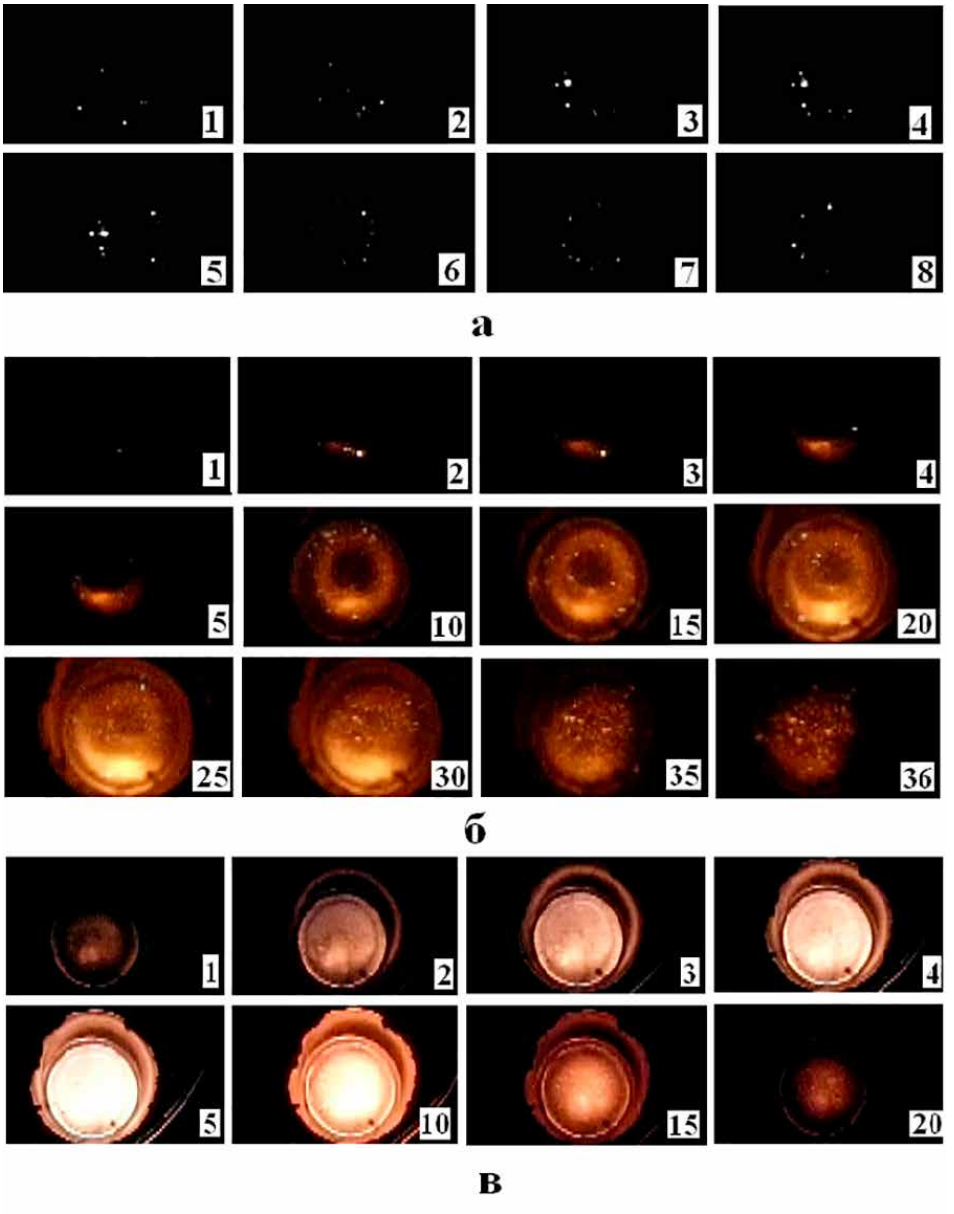


Рис.6.1. Киносъемка воспламенения угольной газовзвеси, возникающей при вбросе угольного порошка в реактор потоком кислорода. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует началу регистрации процесса. Частота кадров 1200 $с^{-1}$. Общее давление 85 Торр

а) – воспламенение частиц угольного порошка сразу после вброса (уголь А, 654 °С);

б) – воспламенение летучих, выделившихся из угля А (654 °С) после истечения периода задержки $\boldsymbol{\tau_L}$;

в) – воспламенение летучих, выделившихся из угля Д (649 °С) после истечения периода задержки $\boldsymbol{\tau_L}$.

Было установлено, что τ_L уменьшается с увеличением температуры реактора, а также τ_L зависит от марки угольного порошка, при этом наименьшие величины τ_L относятся к газовзвеси, полученной из угольного порошка Д с наибольшим содержанием летучих (Рис.6.1). Было показано, что воспламенение этой газовзвеси в исследованном интервале температур, сопровождается отбрасыванием лодочки и характерным звуком, т.е. воспламенение летучих вызывает скачок давления в реакторе, который способен переместить находящийся в реакторе предмет. Газовзвеси, содержащие угольные порошки СС и А, воспламеняются менее интенсивно и с большими τ_L (Рис.6.2).

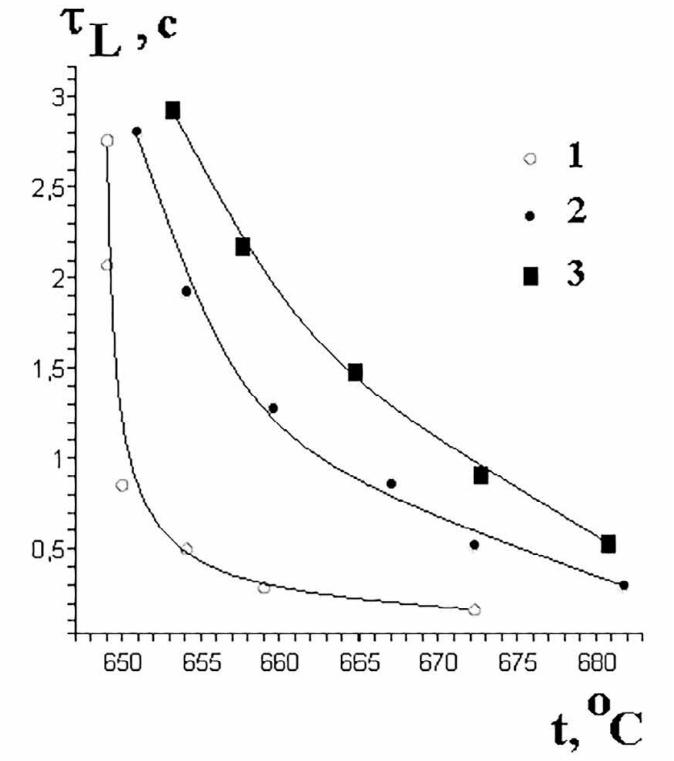


Рис.2. Зависимость величин времени задержки воспламенения летучих τ_L от температуры и марки угольного порошка в газовзвеси с кислородом.
1 – уголь Д, 2 – уголь СС, 3 – уголь А.

Для подтверждения сделанного предположения о том, что ведущая роль в воспламенении угольных порошков принадлежит летучим, выделяющимся из нагретого угольного порошка, провели серию экспериментов с порошками сажи и графита, которые не содержат летучих веществ [95] . Эти порошки в соответствии с описанной выше методикой вбрасывали в нагретый реактор потоком кислорода до общего давления 85 Торр. Было установлено, что первое воспламенение этих порошков, также, как и порошков углей, происходит сразу после вброса и сопровождается появлением искр в реакторе (Рис.6.3), при этом частицы графита в атмосфере кислорода взрываются (Рис. 6.3а).

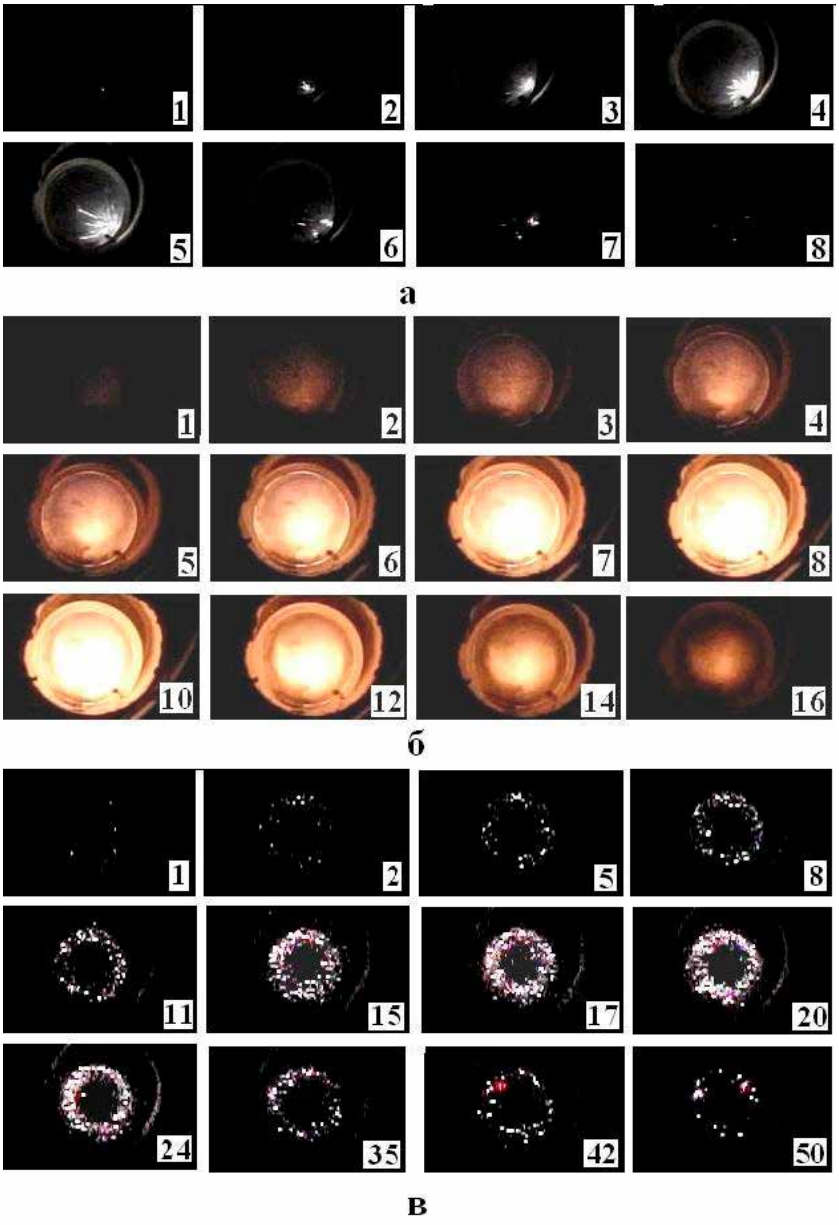


Рис.6.3. Киносъемка воспламенения газовзвеси, возникающей при вбросе порошков сажи или графита в реактор потоком газа. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует началу регистрации процесса. Частота кадров 1200 $с^{-1}$

а) – Воспламенение частиц порошка графита сразу после вброса потоком кислорода (622 °С, 85 Торр);

б) – воспламенение стехиометрической смеси ПГ + O_2 (порошок графита, 690 °С, 85 Торр) после истечения периода индукции;

в) – одновременное воспламенение порошка сажи и стехиометрической смеси ПГ + O_2 (690 °С, 85 Торр).

Второе воспламенение газовзвесей, содержащих порошки сажи и графита и кислород и охватывающее весь объем реактора, в отличие от угольных порошков, на опыте не наблюдается, что свидетельствует о том, что второе воспламенение угольных газовзвесей связано именно с воспламенением летучих соединений.

В § 5 были получены экспериментальные данные, указывающие на то, что газы, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, нанесенного на поверхность проявляют значительное ингибирующее воздействие на самовоспламенение и горение гибридных ГВ на основе угольного порошка и смеси ПГ + O_2 с высоким содержанием метана. Например, гибридная ГВ на основе угольного порошка любой из использованных марок и стехиометрической смеси ПГ + O_2, не воспламеняется в реакторе, стенки которого обработаны углем А, при температуре до 700 °С. Укажем, что подавляющее воздействие этих газов на бедные смеси метана (< 9%) с кислородом менее эффективно [106].

Т.к. порошки сажи и графита не содержат летучих веществ, то следует ожидать, что частицы этих порошков, попадающие на поверхность реактора в результате вброса, не будут проявлять ингибирующее воздействие на самовоспламенение и горение гибридных ГВ на основе сажи и графита и смеси ПГ + O_2 и , следовательно, будут воспламеняться при более низких температурах, чем угольные газовзвеси. Следующая серия экспериментов была посвящена изучению воспламеняемости газовзвесей, содержащих порошки сажи или графита и стехиометрическую смесь ПГ с кислородом. Общее давление в экспериментах составляло 85 Торр, начальная температура – 685 и 690 °С.

Предварительно, как это описано в § 4 и 5, был определен период индукции $\boldsymbol{\tau}$ самовоспламенения стехиометрической смеси ПГ и кислорода (33% ПГ + O_2) над кварцевой поверхностью, обработанной 30% плавиковой кислотой. Это значение периода индукции использовали в качестве контрольной величины, сравнение с которой позволяло судить о влиянии различных факторов на процесс воспламенения. Значение $\boldsymbol{\tau}$ составило 48±2 с при 685 °С и 43±4 с при 690 °С в хорошем согласии с литературными данными [97].

Далее исследовали воспламенение гибридной газовзвеси, возникающей при вбросе порошка графита в ректор стехиометрической смесью ПГ +O_2. Сразу после вброса наблюдалось появление искр в реакторе, представлявшее собой воспламенение и взрыв отдельных частиц графита (Рис.6.3а). Затем частицы гасли, однако после промежутка времени 45±2 с при 685 °С и 35±4 с при 690 °С наблюдалось интенсивное воспламенение (Рис.6.3б). Очевидно, что воспламенялся ПГ, при этом, как нетрудно видеть, промежуток времени между напуском и воспламенением практически равен периоду индукции воспламенения ПГ в отсутствие порошка графита. Таким образом, порошок графита, содержащийся в гибридной газовзвеси, не оказывает заметного влияния на период индукции воспламенения ПГ.

В следующих опытах исследовали воспламенение гибридной газовзвеси, возникающей при вбросе порошка сажи в реактор стехиометрической смесью ПГ +O_2. Сразу после вброса наряду с появлением искр в реакторе, наблюдалась интенсивное воспламенение ПГ (Рис.6.3в). Таким образом, в

присутствии частиц сажи в гибридной ГВ воспламенение природного газа промотируется. Наблюдаемое промотирование связано с тем, что согласно результатам седиментационного анализа, проведенного нами с использованием лазерного дифракционного анализатора “Analyzette 22” (Германия), порошок сажи содержит очень легко воспламеняющиеся фракции с характерным размером 100 нм. Таким образом, порошки, не содержащие летучих, либо не влияют на воспламенение природного газа (графит), либо промотируют воспламенение за счет фракций частиц с характерным размером менее 1 мкм (сажа).

Специально проведенные эксперименты показали, что первое воспламенение порошка сажи в кислороде происходит при самой низкой температуре воспламенения из использованных в экспериментах порошков, составляющей 225 °С. Можно предположить, что такую низкую температуру воспламенения сажи обеспечивает наличие фракций частиц с характерным размером менее 1 мкм.

Полученные результаты указывают на возможность осуществления следующих сценариев воспламенения в угольных шахтах, обусловленных образованием гибридных газовзвесей, содержащих угольный порошок. При добыче угля низких марок (Д, СС) в локально нагретых объемах (например, при контакте режущей поверхности с породой) возможно воспламенение летучих даже в отсутствие метана (Рис. 1 б,в). В присутствии малых количеств метана (бедные смеси) воспламенение летучих, выделяющихся из углей, может обеспечить последующее воспламенение метана. С другой стороны, наличие в локальном нагретом объеме ультрадисперсной угольной пыли может непосредственно привести к воспламенению метана (Рис.2в). Этот сценарий представляется вероятным при добыче высококачественного угля (А), в котором содержание летучих веществ мало.

Резюмируем коротко полученные результаты.

Проведено исследование воспламеняемости угольных порошков с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и температурах (650 – 750°С). Показано, что воспламенение отдельных частиц угольного порошка происходит сразу после напуска кислорода и не сопровождается горением газовой смеси. Затем после периода индукции воспламеняются летучие соединения, содержащиеся в угольном порошке, при этом горение охватывает весь объем реактора. Это горение тем интенсивнее, чем больше содержание летучих в угольном порошке. Показано, что гибридные газовзвеси, состоящие из порошка сажи или графита, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, интенсивно воспламеняются в условиях, в которых гибридные угольные газовзвеси, состоящие из угольного порошка и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, не воспламеняются. Показано, что в отличие от графита, порошок сажи промотирует воспламенение стехиометрической смеси ПГ и кислорода. Предложено объяснение этого эффекта. Рассмотрены возможные сценарии возникновения возгораний в шахте.

§7. Подавление воспламенения угольных порошков в присутствии кислорода и природного газа малыми добавками паров октадекафтордекагидронафталина $C_{10}F_{18}$

В предыдущих параграфах § 4-6 на основе экспериментального исследования воспламеняемости угольных порошков с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и температурах 650 ÷ 750°С нами было показано § 6 [106], что воспламенение отдельных частиц угольного порошка происходит сразу после напуска кислорода. Затем после периода задержки воспламеняются летучие соединения, содержащиеся в угольном порошке, при этом горение охватывает весь объем реактора. Это горение тем интенсивнее, чем больше содержание летучих соединений в угольном порошке. Показано, что гибридные газовзвеси, состоящие из порошка сажи или графита, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, интенсивно воспламеняются при более низких температурах, чем гибридные газовзвеси, состоящие из угольного порошка и стехиометрической смеси природного газа и кислорода. Показано, что порошок сажи промотирует (резко сокращает период индукции воспламенения) воспламенение стехиометрической смеси ПГ и кислорода за счет содержащихся в саже фракций частиц с характерным размером менее 1 мкм. Таким образом, из результатов [100, 106] следует, что газы, выделяющиеся при нагревании угольного порошка, проявляют значительное ингибирующее воздействие на самовоспламенение и горение гибридных угольных ГВ с содержанием метана, близким к стехиометрическому. Укажем, что летучие вещества в угле состоят из более 200 химических соединений [95, 107]. Поэтому в настоящее время соединения или соединение, ингибирующее горение метана не идентифицированы.

В [108] было показано, что малые добавки дихлорсилана промотируют горение гибридной угольной ГВ. Поскольку обнаружен промотор, то должно существовать химическое соединение, ингибирующее горение гибридной ГВ. В данной работе в качестве ингибитора испытан перфторированный углеводород – октадекафтордекагидронафталин. Октадекафтордекагидронафталин или перфтордекалин (ПФД) нетоксичен, а также широко известен в медицине в качестве кровезаменителя “голубая кровь”. Давление его насыщенных паров при 20°С составляет около 6 Торр [109]. То, что ПФД формально относится к фреонам, которые обладают заметным ингибирующим действием на горение углеводородов [110], входящих в состав летучих веществ в угле [108], а также его нетоксичность, обусловило выбор ПФД в качестве ингибирующей добавки.

В данном параграфе приведены результаты по исследованию воспламеняемости в кислороде угольных порошков с различным содержанием летучих соединений при общем давлении 85 Торр и температурах (650 ÷ 750°С) в присутствии добавки паров октадекафтордекагидронафталина. Также проведено исследование влияния паров добавки октадекафтордекагидронафталина на воспламенение гибридной ГВ, содержащей порошок сажи, и стехиометрическую смесь природного газа с кислородом.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили при общем давлении 85 Торр и температуре 600-750°С в нагреваемом кварцевом цилиндрическом реакторе диаметром 3.6 см и длиной 25 см, описанном в § 4. Отметим, что одна атмосфера воздуха содержит 150 Торр кислорода. Также, использование чистого кислорода снимает диффузионные затруднения, возникающие при разбавлении кислорода азотом, как это имеет место в воздухе. Это означает, что если ингибитор проявит эффективность в кислороде, то в воздухе он тем более будет эффективен. Создание ГВ в реакторе осуществляли способом, описанным в § 4. Угольные порошки, либо не содержащий летучих веществ порошок сажи помещали в кварцевую лодочку, которую располагали вблизи входного отверстия реактора. Для очистки поверхности перед каждым опытом реактор промывали 30% HF. Затем реактор откачивали до 10^{-2} Торр и нагревали до нужной температуры. Далее порошок вбрасывали в откачанный реактор потоком кислорода или стехиометрической смеси ПГ с кислородом из перепускного объема. В откачанный перепускной объем предварительно напускали 6 Торр ПФД и доводили давление в перепускном объеме до 100 Торр кислородом или стехиометрической смесью природного газа с кислородом и выдерживали 5 мин для перемешивания. Перепускной объем был калиброван и позволял одним поворотом крана напустить газ в реактор до 85 Торр. При достижении необходимого давления реакционный сосуд отсекали поворотом крана от буферного объема. Воспламенение регистрировали с помощью цветной быстродействующей цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (30 ÷ 1200 кадров/с). Полученный видеоклип сохраняли в памяти компьютера, затем с помощью покадровой обработки видеоклипа анализировали развитие процесса воспламенения. Как указано в § 5, образованная таким образом газовзвесь существовала в объеме реактора около 10 с.

В экспериментах использовали следующие типы углей со средним размером частиц ~ 60 мкм: длиннопламенный уголь (~38 % летучих, ГОСТ 10101-79б уголь Д, средний размер частиц 60 мкм), слабоспекающийся уголь (~17 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь СС, средний размер частиц 60 мкм), и антрацит (~8 % летучих, ГОСТ 25543-88б уголь А, средний размер частиц 55 мкм), а также порошок сажи П840Т ГОСТ 38154-88 (частицы содержали несколько фракций: 0.2 мкм, 0.5 мкм, 1.1 мкм, 5 мкм, 10 мкм). Анализ размеров частиц проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора “Analyzette 22” (Германия).

ПГ содержал 98% метана и 2% пропана и бутана. Кислород O_2, октадекафтордекагидронафталин $C_{10}F_{18}$ использовали марки “ОСЧ”.

Результаты и обсуждение эксперимента

Для всех порошков, исследованных в настоящем параграфе, в согласии с результатами, полученными в § 6, было обнаружено, что непосредственно в момент вброса частиц в реактор потоком кислорода наблюдается появление искр в реакторе, представляющее собой воспламенение отдельных частиц порошка и не сопровождающееся горением газовой смеси. Этот процесс продолжается около 0.01 с, затем частицы гаснут. В отсутствие ПФД по-

сле промежутка времени τ_L, достигающего нескольких секунд, в течение которого излучение в реакторе не наблюдается, регистрируется интенсивное свечение, которое возникает как в объеме реактора, так и у его стенок и затем охватывает весь объем реактора [106]. Это свечение, как показано в предыдущем параграфе [106], обусловлено горением в кислороде летучих веществ, выделяющихся из нагретого угольного порошка. Напомним, что время τ_L, прошедшее после напуска угольной газовзвеси в реактор до воспламенения, определяется временем нагрева частиц порошка t_1, выделения летучих из нагретого порошка в газовую фазу t_2 и периодом индукции воспламенения летучих в кислороде t_3:

$$\tau_L = t_1 + t_2 + t_3$$

Было обнаружено, что в присутствии 6% ПФД τ_L значительно возрастает.

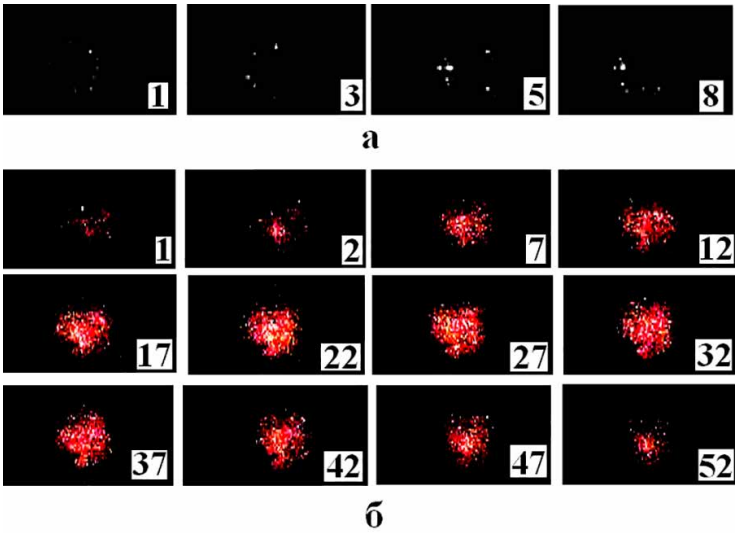


Рис.7.1. Киносъемка воспламенения гибридной газовзвеси, содержащей порошок угля А, возникающей при вбросе угольного порошка в реактор потоком кислорода, содержащего 6% ПФД. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует началу регистрации процесса. Частота кадров 1200 $с^{-1}$. Общее давление 85 Торр, 649°С.
а) – момент вброса угольного порошка в реактор;
б)- воспламенение гибридной ГВ через 21 с после вброса.

На Рис.7.1 представлены последовательности видеоизображений воспламенения порошка угля А, возникающего при вбросе угольного порошка А в реактор потоком кислорода, содержащего 6% ПФД (Рис.7.1а) и последующее воспламенение летучих, выделившихся из угольного порошка А (Рис.7.1б), при этом время τ_L, прошедшее после напуска угольной газовзвеси в реактор, до воспламенения, составляет 21 с при 649°С. Укажем, что в отсутствие ПФД τ_L = 2.8 с при 653°С. Время горения этой гибридной ГВ в присутствии ПФД также увеличивается в несколько раз по сравнению с горением в чистом кислороде. Это иллюстрирует Рис.7.2, на котором приведены последовательности видеоизображений при воспламенении гибридной газовзвеси, содержащей угольный порошок Д в отсутствие и в присутствии ПФД.

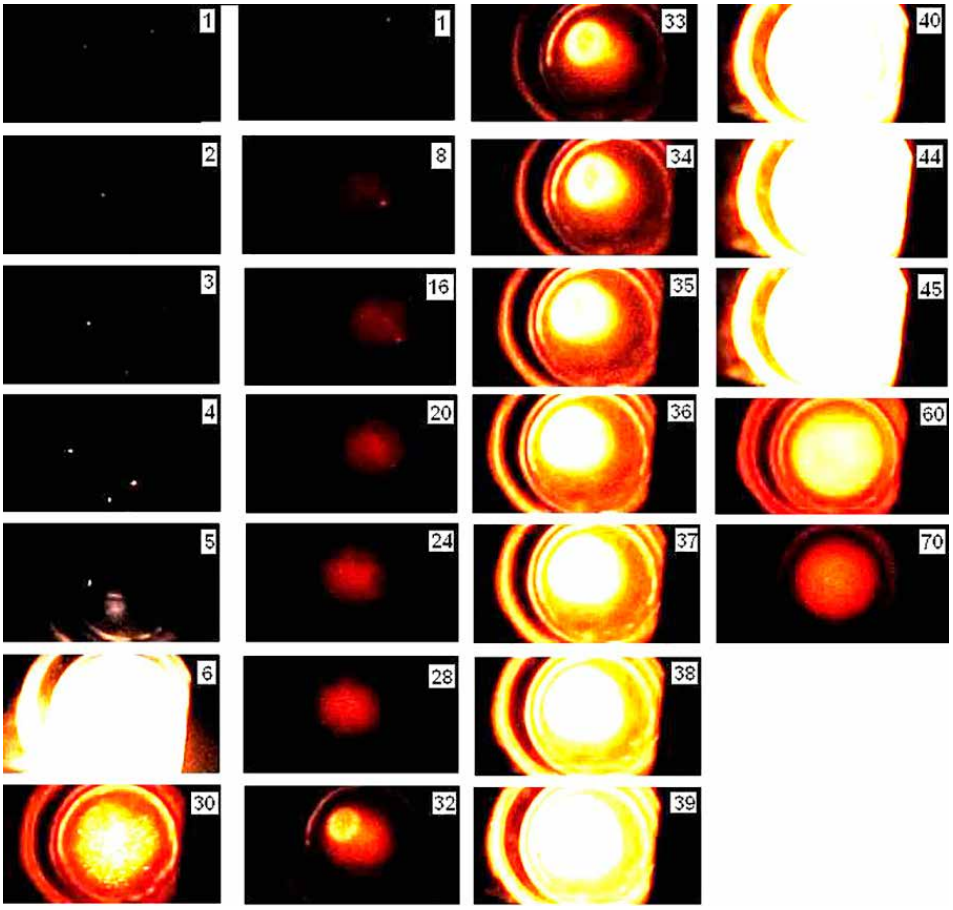


Рис. 7.2. Киносъемка воспламенения летучих из гибридной газовзвеси, содержащей порошок угля Д, при вбросе угольного порошка в реактор потоком кислорода, содержащего 6% ПФД. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует началу регистрации процесса. Частота кадров 1200 c^{-1}. Общее давление 85 Торр, 649°С.
Левый столбец – воспламенение гибридной ГВ в отсутствие ПФД, τ_L = 2.8 с, столбцы справа - воспламенение гибридной ГВ в присутствии ПФД, τ_L = 4.4 с

Из рисунка видно, что в присутствии ПФД время горения гибридной ГВ возрастает более чем в 6 раз. Отметим, что добавка 6%CO_2 к кислороду при создании ГВ на основе наиболее “чувствительного” угольного порошка А не приводит к заметному увеличению τ_L, который составляет в этих условиях 3.3 с. В [106] показано, что 3% добавка CCl_4 также не сказывается на величине τ_L. Это означает, что ПФД действует как ингибитор горения ГВ.

Из полученных результатов следует, что добавка ПФД не влияет на воспламенение отдельных частиц угольного порошка, но ингибирует горение летучих соединений, содержащихся в угольном порошке. При этом в присутствии ПФД τ_L соответствует сумме $t_1 + t_2$ и т.н. периода запаздывания воспламенения $\tau_{зап}$, который складывается из периода задержки τ, представ-

ляющего время вхождения смеси в область самовоспламенения в результате расходования ингибитора, и непосредственно периода индукции $\mathbf{t_3}$ [105].

Можно полагать, что чем меньше летучих соединений содержится в газовой фазе, тем больше относительная (к горючему) концентрация ингибитора ПФД. Следовательно, чем меньшее количество летучих соединений содержит угольный порошок, тем больше будут величины $\boldsymbol{\tau}_L$ за счет возрастания периода задержки τ, за который смесь входит в область самовоспламенения в результате расходования ингибитора.

Действительно, было экспериментально установлено, что в присутствии ПФД $\boldsymbol{\tau}_L$ возрастает для всех типов угольных порошков, при этом относительное (по сравнению с воспламенением в чистом O_2) возрастание $\boldsymbol{\tau}_L$ зависит от марки угольного порошка. Наименьшие величины $\boldsymbol{\tau}_L$ относятся к газовзвеси, полученной из угольного порошка Д с наибольшим содержанием летучих (Рис.7.3). Газовзвеси, содержащие угольные порошки СС и А, воспламеняются менее интенсивно и с большими τ_L, достигающими 21 с (Рис. 7.1, 7.3). На Рис.7.3 приведены зависимости времен задержки воспламенения летучих $\boldsymbol{\tau}_L$ от температуры и марки угольного порошка в газовзвеси с кислородом в отсутствие и в присутствии ПФД.

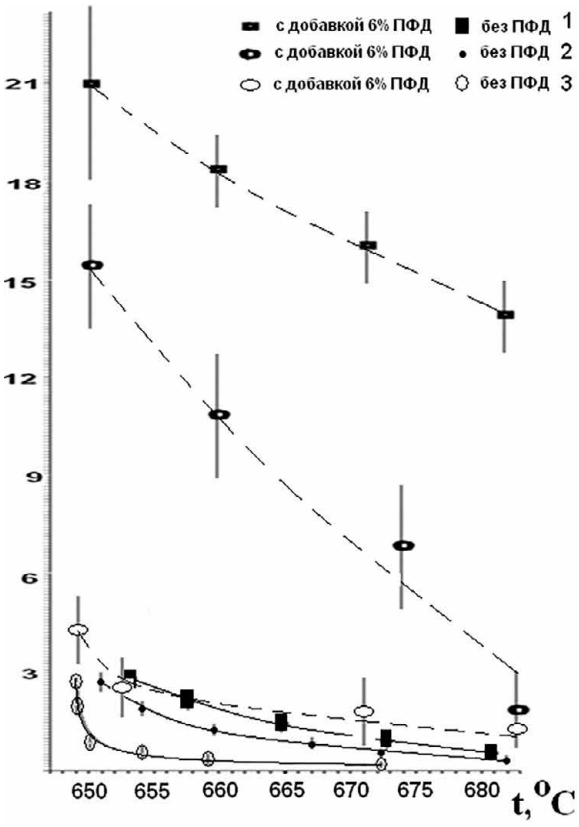


Рис.7.3. Зависимость величин времени задержки воспламенения летучих $\boldsymbol{\tau}_L$ от температуры и марки угольного порошка в газовзвеси с кислородом в отсутствие и в присутствии ПФД.
1 – уголь Д,
2 – уголь СС,
3 – уголь А.

Для подтверждения сделанного предположения о том, что роль ПФД заключается в ингибировании гомогенного воспламенения летучих соединений, содержащихся в угольном порошке, была проведена серия экспериментов с порошком сажи, которая не содержат летучих веществ [95]. Этот порошок в соответствии с описанной выше методикой вбрасывали в нагретый реактор потоком стехиометрической смеси ПГ + O_2 до общего давления 85 Торр. Сразу после вброса порошка наряду с появлением искр в реакторе, наблюдается интенсивное воспламенение ПГ (Рис.7.4а) в согласии с результатами предыдущего параграфа. Таким образом, присутствие частиц сажи в гибридной ГВ промотирует воспламенение природного газа в кислороде. Наблюдаемое промотирование скорее всего связано с тем, что порошок сажи, согласно результатам седиментационного анализа, содержит легко воспламеняющиеся фракции с характерным размером 100 нм. Однако, в присутствии 6% добавки ПФД, наблюдается только горение частиц сажи после вброса порошка в реактор; воспламенение ПГ не наблюдается. Это означает, что добавка ПФД ингибирует горение метана [111, 112].

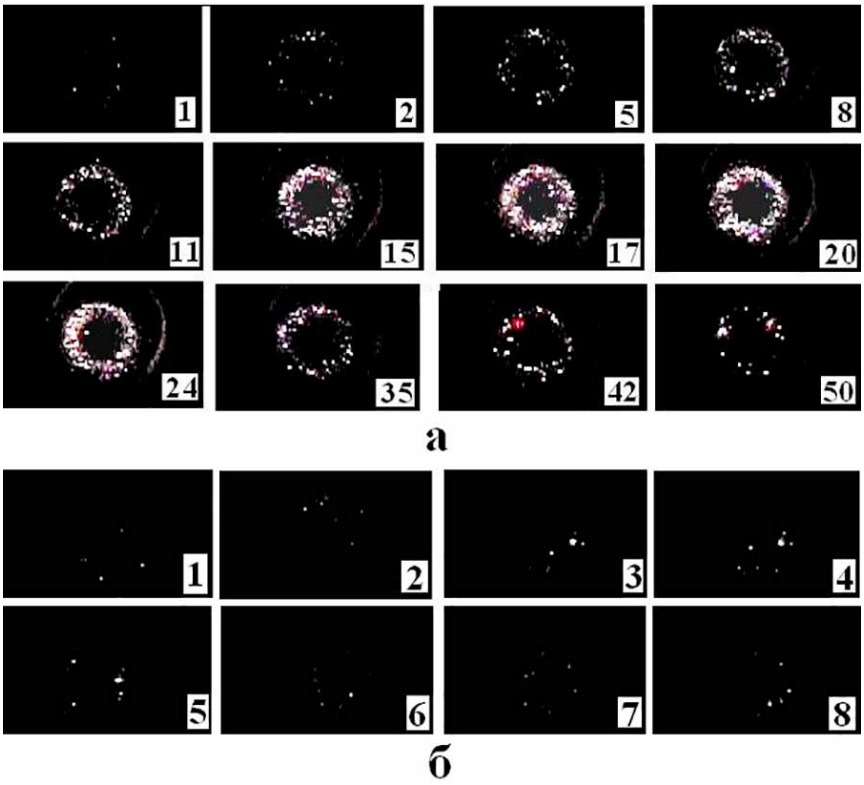


Рис.7.4. Киносъемка воспламенения газовзвеси, возникающей при вбросе порошка сажи в реактор потоком газа. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует началу регистрации процесса. Частота кадров 1200 c^{-1}
а) – одновременное воспламенение порошка сажи и стехиометрической смеси ПГ + O_2 (690 °С, 85 Торр), см. § 6;
б) – воспламенение частиц порошка сажи сразу после вброса потоком кислорода (690 °С, 85 Торр).

Резюмируем коротко полученные результаты.

Проведено исследование воспламеняемости угольных порошков с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и температурах 650 – 750°C в присутствии 6% октадекафтордекагидронафталина (перфтордекалина, ПФД, $C_{10}F_{18}$). Показано, что добавка ПФД не воздействует на воспламенение отдельных частиц угольного порошка, происходящее сразу после напуска газа. Установлено, что добавка ПФД ингибирует горение летучих соединений, выделяющихся при нагревании угольного порошка, при этом ингибирование тем эффективнее, чем меньше летучих соединений содержит угольный порошок. Показано, что гибридная газовзвесь, состоящая из порошка сажи и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, интенсивно воспламеняется в отсутствие ПФД, однако в присутствии ПФД воспламенения природного газа не происходит.

Выводы

На основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей качественно описаны следующие экспериментальные закономерности фазообразования на примере гетерофазного цепного процесса окисления дихлорсилана: переход между режимами гомогенного и гетерогенного фазообразования; зависимость количества аэрозоля от начальной температуры, давления и содержания добавки; кинетика фазообразования и расходования исходного вещества. Показано, что в присутствии ингибирующей добавки средний размер частиц аэрозоля уменьшается в качественном согласии с опытными данными. Установлено, что причиной уменьшения количества образовавшегося аэрозоля с повышением начальной температуры, в том числе в присутствии активной добавки, является возрастание равновесного давления паров образующейся новой фазы. Обнаружено обратимое изменение реакционной способности аэрозоля диоксида кремния, полученного в присутствии добавок CF_2Cl_2. Рассмотрена роль поверхностной диффузии и двухмерного механизма зародышеобразования при осаждении тонких пленок в цепном гетерофазном процессе.

С помощью ингибирующей добавки изобутена (изо-C_4H_8) и легирующей добавки гексакарбонила хрома ($Cr(CO)_6$) осуществлено получение легированных ультрадисперсных частиц диоксида кремния с узким распределением по размерам в реакции стимулированного ВЧ разрядом окисления дихлорсилана (SiH_2Cl_2) при низком давлении.

Экспериментально обнаружены стабильные пылевые структуры типа “жидкий кристалл” liquid Coulomb crystal и” твердый кристалл” solid Coulomb crystal непосредственно в газофазной реакции горения дихлорсилана, стимулированной ВЧ-разрядом при низких давлениях, сопровождающейся образованием твердой фазы диоксида кремния. Показано, что добавки гексакарбонилов хрома и молибдена в горючую смесь повышают стабильность пылевых структур и обеспечивают практически монодисперсное распределение твердых частиц по размерам.

Установлено, что малые добавки (~ 10^{-1} %) гексакарбонилов хрома и молибдена промотируют горение стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, и, вместе с тем, ингибируют окисление пропилена. Это означает, что роль атомов

водорода в развитии цепей при инициированном окислении углеводородов при комнатной температуре не является определяющей и заключается, по крайней мере, в участии в более длинных цепях, чем при окислении водорода. Поэтому известный в литературе кинетический механизм ингибирования горения углеводородов карбонилами, основанный на учете реакций обрыва атомов водорода, требует корректировки. В пламени окисления водорода в присутствии гексакарбонила хрома обнаружены возбужденные атомы хрома. Проведено сравнение ингибирующей эффективности паров ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, бутирилферроцена $C_{14}H_{16}FeO$, шестифтористой серы SF_6 и ряда галогензамещенных углеводородов (CF_2Cl_2, C_4H_9J, CCl_4, $CHCl_3$) на горение смесей природного газа с воздухом.

Показано, что при повышенных температурах (650 – 750°C) покрытие поверхности реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной газовзвеси, т.к при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана, вероятно, полициклический ароматический углеводород. Установлено, что гибридные угольные газовзвеси, состоящие из угольного порошка и стехиометрической смеси природного газа и кислорода не воспламеняются в реакторе, стенки которого покрыты угольной пылью. Установлено, что в данных условиях воспламенение гибридной угольной газовзвеси можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана).

Проведено исследование воспламеняемости угольных порошков из различных марок углей с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и начальных температурах (650 – 750°C). Показано, что воспламенение отдельных частиц угольного порошка, происходит сразу после напуска кислорода и не сопровождается горением газовой смеси. Затем после периода индукции воспламеняются летучие соединения, содержащиеся в угольном порошке, при этом горение охватывает весь объем реактора. Это горение тем интенсивнее, чем больше содержание летучих в угольном порошке. Показано, что газовзвеси, состоящие из порошков сажи или графита, не содержащих летучих, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, интенсивно воспламеняются в условиях, в которых гибридные угольные газовзвеси, состоящие из угольного порошка, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, не воспламеняются. Показано, что в отличие от графита, порошок сажи промотирует воспламенение стехиометрической смеси ПГ и кислорода. Проанализированы возможные сценарии возникновения возгораний в шахте.

Обнаружено ингибирование воспламенения в кислороде газовзвесей угольных порошков с различным содержанием летучих соединений добавкой паров октадекафтордекагидронафталина $C_{10}F_{18}$ (6%). Эксперименты проводили при давлении 85 Торр и начальных температурах 600 – 750°C. Показано, что действие добавок паров $C_{10}F_{18}$ на воспламенение газовзвесей угольных порошков обусловлено ингибированием горения летучих соединений, содержащихся в угольном порошке, парами $C_{10}F_{18}$. Установлено, что воспламенение гибридной газовзвеси, состоящей из порошка сажи, не содержащего летучих, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, подавляется 6% добавкой паров $C_{10}F_{18}$., хотя в отсутствие добавки порошок сажи промотирует воспламенение этой газовой смеси.

Используемая литература

1. Сугано Т., Икома Т., Такэиси Е. Введение в микроэлектронику. М.:-Мир, 1988, 320 с.

2. Гусев А.И.. Структурные особенности и свойства наноматериалов. Усп.физ.наук, 1998, т.163, N1, с.55.

3. Shantarovich P.S. On the chain nature of silane oxidation. Acta Physicochem., URSS, 1935, v.2, p.633.

4. Emeleus H.J., Stewart K. Reactions of chlorinated silanes. J.Chem.Phys., 1935, v.2, №1, p.1182.

5. Н.М.Рубцов, Г.И.Цветков В.И.Черныш, Факторы, определяющие режимы фазообразования в гетерофазной цепной реакции окисления дихлорсилана при низких давлениях, Теоретические основы химической технологии 2004, Т.38, №5, С.546

6. Ulrich S.D., Subramanian N.S.. Particle Growth in Flames.III. Coalescence as a rate-controlling process, Comb.Sci.and Technology, 1977, v.17, p.119.

7. Courtney W.G. Kinetics of condensation of water vapor. J.Chem.Phys. 1962, v.36, N8, p.2018.

8. Репинский С.М.. Введение в химическую физику поверхности твердых тел., Новосибирск, ВО “Наука”, Сибирская издательская фирма, 1993, 223 с.

9. Черныш В.И., Рубцов Н.М., Цветков Г.И.. Эмиссионные спектры окисления силана и дихлорсилана при низких давлениях в области длин волн 400-600 нм. Кинетика и катализ, 2002, т.43, №4, 485-492.

10. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. 1986, М: Наука, 380 с., с.118.

11. Ford J. Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters, and a revision of classical nucleation theory. Phys.Rev., 1997, E **56**, P. 5615.

12. Burton J.J. On the classical nucleation theory. Acta met.,1973, v.21, P. 1225.

13. Bowles R.K., McGraw R., Schaaf P., Reiss H.. A molecular based derivation of the nucleation theorem., Journ.Chem.Phys., 2000, 113, N11, 4524.

14. Vechkamaki H., Ford I.J.. Critical cluster size droplet nucleation rate from growth and decay formation of Lennard-Jones clusters, J.Chem.Phys., 2000, 112, N9, 4193.

15. Казаков И.В., Гадияк Г.В.. Кластерные модели в численных экспериментах по гомогенной конденсации пара. Хим.физика, 1997, Т.16, №4, 114.

16. Mikheev V.B., Laulainen N.S., Barlow S.E. et al. The laminar flow reactor as a quantitative tool for nucleation studies: Experimental results and theoretical analysis of homodeneous nucleation of dibutilphtalate. J.Chem.Phys., 2000, 113, N9, 3704.

17. Hale B.N.. Application of a scaled homogeneous nucleation-rate formalism to experimental data at T<<Tc. Phys.Rev.A, 1986, v.33, N6, P. 4156.

18.Черняев В.Н.. Технология производства интегральных микросхем. М: Энергия, 1977, 374 с.

19. Liu X.Y.. A new kinetic model of three-dimensional heterogeneous nucleation. J.Chem.Phys. 1999, v.111, N4, 1628.

20. Liu X.Y., Strom C.B.. Self-epitaxial origin of fractal aggregation. J.Chem. Phys. 2000, v.113, N10, 4408.

21. Lazaridis M., Ford I.J.. A statistical mechanical approach to heterogeneous nucleation. J.Chem.Phys. 1993, v.99, N7, 5428.

22. Lasaridis M.. The effects of surface diffusion and line tension on the mechanism of heterogeneous nucleation. J.Colloid.Interf.Sci., 1993, v.155, p.386.

23. Lasaridis M.. A statistical mechanical model of heterogeneous nucleation including the effects of line tension and surface diffusion. J.Colloid.Interf.Sci., 1994, v.162, p.431.

24. Zel'dovich Ya.B.. On the theory of new phase formartion. Cavitation. Acta Physicochim. URSS, V.18, 1943, p.11.

25. Frenkel J. Kinetic theory of liquids. Oxford University Press, Ac: 1946, 543 p.

26. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986, 205 с.

27. Матусевич Л.Р. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М: Химия, 1968, 380 с.

28. Семенов Н.Н.. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1958, 686 с.

29. Азатян В.В., Рыжков О.Т., Рубцов Н.М., Темчин С.М.. Кинетические особенности хемиионизации в разреженных пламенах окисления дихлорсилана и моносилана при температурах, близких к комнатной и низких давлениях. Кинетика и катализ, 1996, т.37, N6, с.805.

30. Рубцов Н.М., Рыжков О.Т., Черныш В.И.. Изучение конечных продуктов реакции окисления дихлорсилана методом ИК – спектрофотометрии. Кинетика и катализ, 1995, т.36, №5, с.645.

31. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.. Промежуточные продукты в цепном окислении дихлорсилана. Кинетика и катализ, 1997, Т.38, N4, с.498.

32. Рубцов Н.М., Азатян В.В., Нагорный С.С. и др. Способ получения пленки диоксида кремния. Патент России №2040072 , 1995, Бюл. 20.

33. Азатян В.В., Мержанов А.Г., Рубцов Н.М. и др. Кинетические факторы, определяющие особенности образования аэрозоля в реакции окисления дихлорсилана. Кинетика и катализ, 2002, Т.43, №6, с.805.

34. Гегузин Я.Е.. Диффузия по поверхности кристаллических тел. Поверхностные силы в тонких пленках. Под ред. Б.В.Дерягина, М:Наука, 1979, с. 7.

35. Рубцов Н.М., Азатян В.В., Цветков Г.И., Черныш В.И. Долгоживущий промежуточный продукт в реакциях окисления моносилана и дихлорсилана при низких давлениях и 293°С. Кинетика и катализ, 2000, Т.41, N5, с.645.

36. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А. и др. Гетерогенное самоускорение и самоторможение цепного горения, Кинетика и катализ, 1987, Т.28, №6, с. 1290.

37. Горбачев Ю.Е., Никитин И.С. Эволюция распределения кластеров по размерам в процессе конденсации при быстром изменении газодинамических процессов. Журн. Техн. Физики, 2000, Т.70, №12, 28.

38. Рыжков О.Т., Азатян В.В., Рубцов Н.М., Темчин С.М.. Кинетика разветвления реакционных цепей в процессе окисления дихлорсилана, Кинетика и катализ, 1995, т.36, N1, с.99.

39. Франк-Каменецкий Д.А.. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во "Наука",1967, 489 с.

40. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.. Определение теплоты сгорания дихлорсилана в бомбе постоянного объема, Химическая физика, 2000, т.19, №8, с.74.

41.Таблицы физических величин (справочник под ред. Кикоина И.К.), Москва, Атомиздат, 1976, 1007 с.

42. Никитин Е.Е., Кондратьев В.Н.. Кинетика и механизм газофазных реакций. М:Наука, 1984, 570 с.

43. Денисов Е.Т., Азатян В.В.. Ингибирование цепных реакций. Российская Академия Наук, Черноголовка, 1997, 268 с.

44. Safarik I., Sandhu V., Lown E.M. et all. Rate constants for silylenes reactions. Res. on Chem. Intermed., 1990, v.14, p.105.

45. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С.. Диффузионная коалесценция покоящихся крупинок островковой пленки на реальной поверхности кристалла. Укр.физ.журнал, 1976, т.21, №2, с.254.

46. Простнев А.С., Кожушнер М.А., Шуб Б.Р. Кинетика поверхностной миграции и химических реакций адсорбированных атомов при больших длинах скачка. Хим.физика, 1986, т.5,№1, с.85.

47. Probstein R.F., Time lag in the self-nucleation of supersaturated vapor. J.Chem.Phys., 1951, V.19, N5, 619

48. Wurlitzer S., Steffen P., Fisher Th.M.. Line tension of Langmuir phase boundaries determined with optical tweezers. J.Chem.Phys., 2000, v.112, N13, 5915.

49. Shelud'ko A., Toshev B.V., Bojajiev D.T. Attachment of particles to a liquid surface (Capillary theory of flotation). J.Chem.Phys., 1957, v.26, N1, p.231.

50. Платиканов Д., Недялков М., Шелудко А. Линейное натяжение на границе ньютоновская черная пленка-раствор. В сб. Поверхностные силы в тонких пленках под ред. Б.В.Дерягина М:Наука, , 1979, с. 191.

51. H. Thomas et al., Plasma Crystal - Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma, Phys. Rev. Lett. 73, 652 (1994).

52. J. H. Chu and Lin I, Order-Disorder Structures in Strongly Coupled Dusty Plasmas: from Coulomb Crystals to Gases, Phys. A **205**, 183 (1994).

53. G. Praburam and J. Goree, Experimental observation of very low-frequency macroscopic modes in a dusty plasma Phys. Plasmas 3 (4), 1996,1212

54. J. B. Pieper, J. Goree, and R. A. Quinn , Experimental studies of two-dimensional and three-dimensional structure in a crystallized dusty plasma J. Vac. Sci. Technol. A 14(2), ,519 (1996).

55. V. E. Fortov, A. G. Chrapak and I. T. Yakubov, Physics of non-ideal plasma, Fismatlit, Moscow, 2004.

56. Rubtsov, N.M., Tsvetkov, G.I., and Chernysh, V.I., Kinetic Regularities of Solid-Phase Formation in the Branching Chain Reaction of Dichlorosilane Oxidation in RF Plasma at Low Pressures and 293 K, Mendeleev Commun., 2006, vol. 16, p. 38.

57. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.I. Chernysh, G.I, Tsvetkov Phase Formation in Gas-Phase Combustion and Pyrolysis Reactions under Spark and Radio-Frequency Discharge Conditions, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2009, 43, 361.

58. S. Cze, VLSI Technology, Murray Hill, New York, 1981, vol. 1, p. 620.

59. Till W.C., Luxon J.T., Integrated circuits: materials, devices and fabrication, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1982, 325 p.

60. Formation of liquid and solid dusty crystals in gas-phase combustion reactions N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii, V. I. Chernysh, G. I. Tsvetkov, Yu. A. Gordopolov and V. E. Fortov, European Physics Letters, 2012, 97, 15003.

61. K. De Bleecker, A. Bogaerts and W. Goedheer, Modelling of nanoparticle coagulation and transport dynamics in dusty silane discharges, New Journal of Physics, 2006, V.178, N8, P.2-22.

62. A. Macek. Effect of additives on formation of spherical detonation waves in hydrogen-oxygen-mixtures. AIAA J., 1(8):1915-1918, 1963

63. N.M.Rubtsov, V.I.Chernysh,G.I.Tsvetkov, NIR investigation of the rarified flame of dichlorosilane oxidation at low pressures and 293K, Mendeleev Communications, 2001, P.143.

64. N.M. Rubtsov, V.V.Azatyan, G.I. Tsvetkov and S.M.Temchin, Detection of SiH_2 from the A^1B_1-X^1A_1 transition in the emission spectrum of the rarified flame of the oxidation of silane, Mend.Comm., 1997, 187.

65. В.В. Азатян, А.С. Лукашев, С.С. Нагорный, С.М.Темчин, Кинетические закономерности фазообразования при окислении силана и дихлорсилана, Кинетика и катализ 1993, Т.34, №3, 404.

66. Stochastic Geometry 4.1, TU Bergakademie Freiberg, Institut fËur Stochastik Copyright 1992, 1995.

67. B. Smith, J. Vasut, T. Hyde, L. Matthews, J. Reay, M. Cook and J. Schmoke, Dusty plasma correlation function experiment, *Adv. Space Res.*, 2004, **34**, 2379.

68. Ford C., Cheung F., Samarian A. A. and James B. W., Coulomb clusters in dusty plasmas: dynamics and stability, in 31st EPS Conference on Plasma Physics, London (UK), 28 June–2 July 2004, ECA, Vol. 28G (2004) P-1.014.

69. Pierse, R., Gaydon, A., The identification of molecular spectra, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 p.

70. И.П.Суздалев, П.И.Суздалев. Нанокластеры и нанокластерные системы. Успехи химии, 2001, т.70, N9, 203.

71. Hastie J. W., Fire suppressants // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 2001. V.22. № 7 P.201.

72. Linteris G.T., Rumminger M.D., Babushok V., and Tsang W., Flame Inhibition by Ferrocene, and Blends of Inert and Catalytic Agents // Proceedings of 28th Symposium (International) on Combustion. London. 2000. P.41.

73. Jayaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J., Westbrook C.K., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Rybitskaya I.V., Curran H.J., Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds over a Range of Equivalence Ratios // Proceedings of the Joint Meeting of the Combustion Institute, Oakland, CA, 2001. P.33.

74. Rumminger M.D., Reinelt D., Babushok V., and Linteri G.T.s, Inhibition of flames by iron pentacarbonyl, Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, NM, 1998. P.12.

75. Linteris, G.T., and Reinelt, D., The role of particles in counterflow diffusion flames inhibited by iron pentacarbonyl // Conference Proceedings of INTERFLAM '96, Seventh International Fire Science and Engineering Conference, 1996, Cambridge, England. P.477.

76. Соколик А.С., Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, Издво АН СССР, М: 1960.

77. Friedman, R., Levy, J. B., Suppression of benzene oxidation by tetraethyl lead // Combust. Flame. 1963. V.**7**. P.195.

78. Reinelt, D., Babushok, V., and Linteris, G.T., Flame inhibition by ferrocene and iron pentacarbonyl // Eastern States Section Meeting of The Combustion Institute. 1996. Hilton Head. SC . P.32.

79. Linteris, G.T., Knyasev V.D., Babushok, V. Inhibition of Premixed Methane Flames by Manganese and Tin Compounds // Combustion and Flame. 2002. V. 129. P. 221.

80.Bulewicz, E. M., and Padley, P. J., Hydrogen atoms recombination in the presence of organometallic compounds // Proc. Combust. Inst. 1971. V. 13. P. 73.

81. Linteris, G.T., Limits to effectiveness of metal-containing fire suppressants // Final technical report to SERDP, National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD. 2004. P.105.

82. Rumminger M.D.and Linteris G.T., Inhibition of premixed carbon monoxide-hydrogen-oxygen-nitrogen flames by iron pentacarbonyl // Combustion and Flame. 2000. V.120. P. 451.

83. Rollason R. J., Plane J. M. C., Inhibition of carbon dioxide combustion by iron pentacarbonyl // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V.2. P. 2335.

84. Barin I. Thermodynamical Data of Pure Substances. Berlin, VCH Verlag, Part I, 1989.

85. Пожаро и взрывобезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения, справочник Т.1 / Под ред. Корольченко А.Я., Баратова А.Н., М:, Химия пресс, 1990.

86. Азатян В.В., Цепные реакции и нестационарность состояния поверхности. Успехи химии. 1985. Т. 33. С.33.

87. Н.М.Рубцов, Б.С.Сеплярский, Г.И.Цветков,В.И. Черныш, Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода, пропилена и природного газа, Теоретические основы химической технологии, 2009, Т.43, №2, С.187.

88. Lewis B., Von Elbe G., Combustion, explosions and flame in gases. New York.-London, Acad. Press, 1987.

89. Grosshandler W.L. In search of alternative fire suppressants // Proc. Of Symp. On Thermal Science and Engineering in Honor of Chancellor Chang-Lin Tien. 1995, Berkeley CA. P. 275.

90. Азатян В.В., Пятницкий Ю.И., Болдырева Н.А. и др., Обнаружение хемилюминесценции при окислении водородсодержащих соединений на поверхности платиновых металлов // Химическая физика, 1988. Т.7. С. 235.

91. Азатян В.В., Гетерофазное развитие цепей в процессах горения и пиролиза // Журнал физической химии, 1998. Т. 72. №1. С.199.

92. Варнатц Ю., Маас У., Диббл. Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ. Г.Л.Агафонова, под ред. П.А.Власова, М.:Физматлит, 2003.

93. Лисочкин Я.А., Позняк В.И., Флегматизация метановоздушных смесей составами на основе углекислого газа и азота с добавками углеводородов // Физика горения и взрыва, 2005. Т.41. №5. С.23.

94. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н., Инициирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвленных цепей в тепловом взрыве// Физика горения и взрыва, 2007, Т.43, №5, С.44.

95. R.K.Eckhoff, Dust Explosions in the Process Industries, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

96. Б.С.Сеплярский, С.В.Костин, Т.П.Ивлева, Зажигание газовзвесей локальным источником, Доклады Академии Наук РАН, 2004, Т.394, с.643.

97. Нейман М.Б., Егоров Л.Н. Закономерности самовоспламенения метано-кислородных смесей // Журн.физ.химии, 1932, Т.3, №1, С.61-

98. N.M.Rubtsov, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, B.S.Seplyarsky, Influence of $Cr(CO)_6$ and $Mo(CO)_6$ on the critical conditions for ignition and the velocities of flame propagation for the chain-branching oxidation of hydrogen, Mendeleev Communications, 2006, P.282.

99. D. A. Crowl and J. F. Louvar, Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1990.

100. Rubtsov Nikolai M., Seplyarskii Boris S., Tsvetkov Georgii I. Chernysh and Victor I, Thermal ignition of coal–gas suspensions containing natural gas and oxygen , Mendeleev Commun. 2008.№ 18. P. 340.

101. Wang H., Dlugogorsky B.Z., Kennedy E.M. Coal oxidation at low temperatures, oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism // Progress in Energy and Combustion Science. 2009. V.29. P.487.

102. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules. 2nd edn. Van Nostrand. New York. 1950.

103. Wainner R.T. and Seitzman J.M. Soot diagnostics using laser-induced incandescence in flames an exhaust flows // American Institute of Aeronautics and Astronautics (**AIAA**) Journal 1999. V. 37. P. 738.

104. Краснянский М.Е. Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки. Донецк (СССР). Изд-во “Донбасс”. 1990.

105. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. Различный характер действия малых активных добавок на воспламенение водорода и метана // Кинетика и катализ. 2008. Т.49. №3. С .363.

106. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Investigation into the ignition of coal powders in the presence of oxygen and natural gas by means of high-speed cinematography, Mendeleev Commun., 2012, V. 22, N1, P.47.

107. H. Franke, Bestimmung der Minderstzudenergie von Kohlenstaub/Methan/Luft Gemisches (hybride Gemische), VDI-Berichte, 1978, N 304, p. 69-72.

108. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Thermal ignition of coal powders in the presence of natural gas, oxygen and chemically active additives, Mendeleev Commun., 2010, **20**, 98.

109. Бохински Р. Современные воззрения в биохимии. М. Мир. - 1987.

110. V.Babushok, T.Noto, D.R..Burgess, A.Hamins, and W.Tsang, Influence of CF_3I, CF_3Br, and CF_3H on the high temperature combustion of methane, Comb. Flame, 107, 1996, P.351.

111. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Черныш В.И., Цветков Г.И., Азатян В.В., Газовый состав для предотвращения горения и взрыва метановоздушных смесей, Патент РФ 2008117802/15, 07.05.2008.

112. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Alexey G. Tarasov, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, Suppression of the ignition of coal powders in the presence of oxygen and natural gas with small additives of octadecafluorodecahydronaphthalene vapour, Mendeleev Commun., 2012, V. 22, N3, P.154.

Раздел V
Воспламенение и горение водорода и его смесей с углеводородами в присутствии благородных металлов платины и палладия.

Развитие технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, (CS)) требует разработки катализаторов с повышенной активностью (температура достижения 50% конверсии должна быть меньше, чем 450 С) и термической устойчивостью. Для этого необходимо понимание природы каталитических поверхностных процессов, знание детального низкотемпературного гомогенного кинетического механизма и его взаимосвязи с механизмом гетерогенных химических превращений. Возникновение гомогенного воспламенения в каталитическом реакторе угрожает целостности катализатора и реактора (и может вызвать их разрушение), поэтому возможность предотвращения такого события представляет первостепенный интерес для дизайна CS реактора.

Глава 1.
Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H_2 – воздух в присутствии металлической платины

Воспламенение в газовой фазе определяется взаимосвязью гетерогенных и гомогенных факторов (каталитическое расходование горючего, реакции адсорбции/десорбции с участием радикалов) и, поэтому, надежный контроль гомогенного воспламенения требует знания механизма горения в присутствии катализатора. Особенный интерес представляют турбины, в которых основным горючим является природный газ, но используется стимуляция горения природного газа водородом в присутствии катализатора (Catalytic Stabilization, CS) [1]. Добавление небольших количеств H_2 к природному газу увеличивает эффективность катализатора, стабилизирует горение и предотвращает пульсации пламени. Поэтому знание особенностей каталитического горения водорода является важным шагом для понимания стимулирующего действия водорода при сжигании углеводородных топлив [1-6].

В [3] были обнаружены сравнительно длинные задержки воспламенения в смеси 40% H_2 - воздух над Pt фольгой при общем давлении 1 атм. При этом было установлено, что воспламенение смесей H_2-воздух при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного центра горения на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени в реакторе. Кроме того, как показано в [7], введение платиновой проволоки в реактор устраняет явление отрицательного температурного коэффициента (природа которого до сих пор неясна) при горении стехиометрической смеси н-пентан - воздух, при этом платиновая проволока не оказывает никакого эффекта на время задержки теплового воспламенения смеси при более низких температурах.

Из изложенного выше следует, что в понимании процессов горения над каталитическими поверхностями в настоящему времени имеется довольно много “белых пятен”.

Данная Глава посвящена обнаружению и установлению причин неустойчивости пространственного распространения смеси 40% H_2 - воздух в присутствии платиновой фольги или проволоки с использованием скоростной цветной киносъёмки, рутинной оптической и 4D спектроскопии, а также установлению температурной зависимости времен задержки воспламенения указанной смеси в нагретом реакторе при 1 атм в статической установке быстрого перепуска.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовалось две установки. В первой установке (установка 1) для регистрации излучения использовались гиперспектрометры и скоростная цветная фотокамера. Наличие гиперспектрометра по-

зволило проводить 4D измерения (напомним, что регистрируются 1-время, 2-длина волны, 3-интенсивность спектра на данной длине волны, 4-координата излучающего фрагмента источника света). На этой установке были проведены эксперименты по анализу оптических спектров ячеистого горения водорода над платиновой поверхностью.

На второй установке (установка 2) для рутинной регистрации излучения использовался спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией с последующей записью спектра видеокамерой SONY DCR-SR200E, чувствительной в интервале длин волн 420–900 нм, который затем обрабатывали с помощью программы Hesperus 3.0. На этой установке проводились эксперименты по установлению природы излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой в процессах горения.

Установка 1 (Рис. 1.1, 1.2) [8-11] состояла из прогреваемого реактора 1, электромагнитного клапана 2, буферного объёма 3, баллона с газовой смесью 4, гиперспектрометра 5, цифровой видеокамеры 6, поворотного зеркала 7, внутренней асбестовой изоляции 8, нагревателя 9 , внешней асбестовой изоляции 10, оптического окна 11, датчика давления 12, АЦП преобразователя и компьютера для получения и накопления данных 13, милливольтметра для снятия показаний термопары 14, алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа 15, схемы искрового воспламенения 16, светодиода 17. Красным цветом на Рис. 1.2б показана линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. Синим кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор. Прогреваемый реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и снабжен тангенциальным газовым входом (отмечен синим кругом на Рис. 1.2 а, б), разборными крышками и оптическим кварцевым окном. В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (Рис. 1.2), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

Точность измерений температуры составляла 0.3 K. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор через клапан заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в реакторе после срабатывания электромагнитного клапана возникает газовый вихрь, приводящий к сокращению времени установления однородного температурного распределения [8]. Как уже упоминалось, для предотвращения циркуляции газа в реактор вводили алюминиевое кольцо перпендикулярно к потоку газа.

Отметим, что прямые измерения динамики изменения температуры в центре реактора с помощью тонких термопар были выполнены при подобных условиях в [8]. В этой работе было экспериментально показано, что время нагревания газовой смеси не превышало 0.3 с, причём формула, учитывающая только конвективный прогрев газовой смеси, даёт значение времени прогрева порядка нескольких десятков секунд [9].

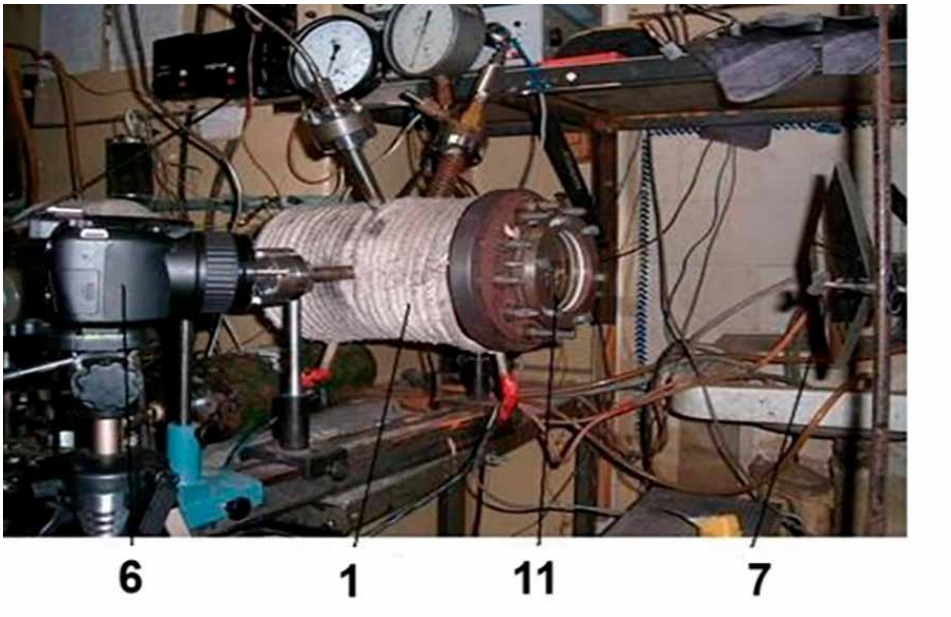


Рис. 1. 1. Установка 1, фотография экспериментальной установки

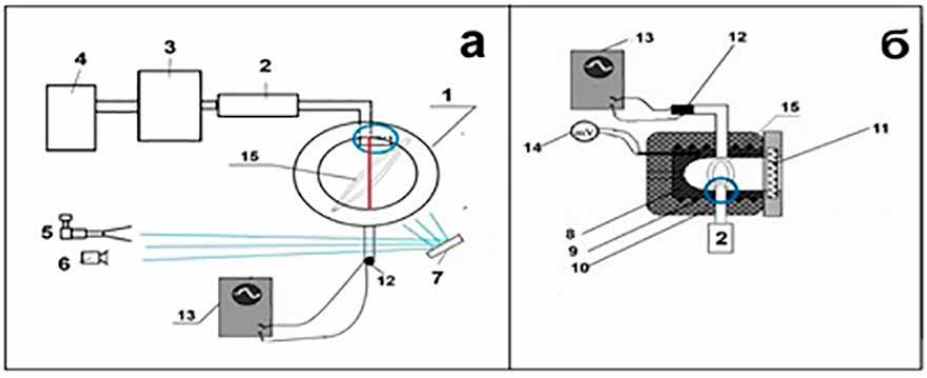


Рис. 1.2. Установка 1, а) – схема экспериментальной установки; б) - схема реактора.

В настоящей работе давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика ‘Карат-ДИ’, сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. В момент открытия электромагнитного клапана включался светодиод, излучение которого регистрировали кинокамерой. Этот момент принимался за начало отсчета периода задержки воспламенения, что позволяло независимо от измерений давления определять его длительность из последовательности кадров для каждого отдельного воспламенения. Скорости пламени определяли по изменению видимого радиуса сферического пламени, из которого рассчитывали видимую скорость Vv. Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [6]:

$$P_b / P_0 = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1)$$

Величину нормальной скорости распространения U_n определяли из соотношения $U_n = V_v / \varepsilon_T$ [6].

В реактор установки 1 помещали Pt фольгу размером 12×6 см^2 и толщиной 0.3 см или Pt проволоку 15 см длиной и 0.3 см в диаметре. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-1} мм рт. ст. Давление в реакторе регистрировали образцовым вакуумметром, а в буферном объёме – образцовым манометром. Газы (водород, кислород, метан) использовали марки “хч”, чистота Pt составляла 99.99%.

Регистрацию процесса горения осуществляли СТЭ-1 или 4D-спектрометром (гиперспектрометром) через оптическое окно в одной из съемных крышек (Рис. 1.1). Опыты по скоростной киносъёмке были выполнены с газовыми смесями 40% H_2 + 60% воздух в интервале 270 – 350 С без циркуляции газа. В данной работе проводили одновременно как видеосъемку горения цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 - 1200 с-1) через окно из оптического кварца (полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку), так и регистрацию гиперспектрометром процесса горения (Рис. 1.2а), и в дальнейшем сравнивали полученные данные. Для измерения использовались гиперспектрометры ВИД-ИК3 [14,15] и его модифицированный вариант (в нем повернута фотоприемная матрица, и за счет этого стало возможным программное управление углом зрения и, соответственно, частотой кадров). Внешний вид обоих приборов, установленных на поворотном устройстве, приведён на Рис. 1.3, а конструкция (одинаковая для обоих приборов) приведена в [14, 15]. Характеристики гиперспектрометров приведены в Таблице 1 .

Гиперспектрометр (типа push broom) в один и тот же момент времени регистрирует узкую полосу на зондируемом объекте. Формирование изображения узкой полосы на зондируемом объекте производится посредством щели диафрагменного узла гиперспектрометра. Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрометра производится с частотой кадров до 300 Гц, то, таким образом, регистрируется зависимость спектров излучения процесса горения от времени

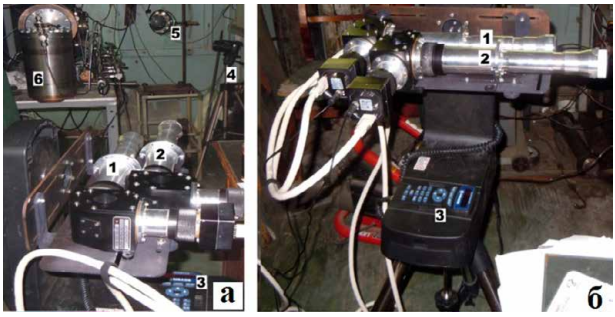


Рис. 1.3. Использование гиперспектрометров для изучения пламён: а) - гиперспектрометр ВИД-ИК3, 2 – гиперспектрометр ВИД-ИК3 (модифицированный), 3 – поворотное устройство, 4 – видеокамера Casio Exilim F1 Pro на штативе, 5 – поворотное зеркало с изображением оптического окна реактора, 6 – перепускной объём; б) – блок гиперспектрометров на поворотном устройстве.

Таблица 1

Характеристика гиперспектрометра ВИД-ИК3

Характеристика	ВИД –ИК3	ВИД –ИК3 модифицированный
Спектральный диапазон, мкм	0.4-1.0	0.38-1.0
Угловое поле, град	35	от 2 до 18 (устанавливается программой управления)
Пространственное разрешение с высоты 1 км, м	от 0.3	
Число каналов	до 1000	
Частота кадров, 1/с	до 70	до 500(устанавливается программой управления)- зависит от углового поля
Масса, кг	3.2	
Габариты (ДхШхВ), мм^3	425x230x84	

Регистрация производится на двухмерную фотоприемную матрицу, по одной координате которой отсчитывается пространственная координата, а по другой спектральная (длина волны). Гиперспектрометр ВИД-ИК3 имеет лучшее спектральное разрешение, а модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИК3 имеет лучше пространственное и временное разрешение. Использование сразу двух приборов позволило выявить новые особенности процесса горения водорода над поверхностью платины. Более подробное описание процесса проведения гиперспектральной съемки можно найти в работе [15]. Поле зрения спектрометра обеспечивает обзор узкой полоски вдоль окна (красная линия на Рис. 1.1).

Для сравнения гиперспектрометров приведем RGB гиперспектральные изображения, регистрируемые этими приборами при горении смеси 40% H_2 – воздух, 320 С, 1 атм, инициируемом проволокой Pt (Рис. 1.4).

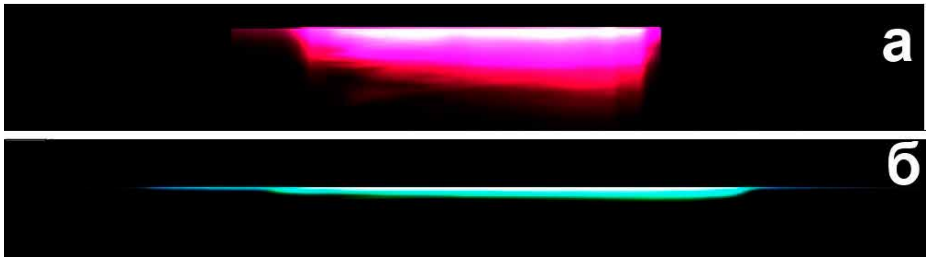


Рис. 1.4. Сравнение RGB гиперспектральных изображений, получаемых разными гиперспектрометрами: а- модифицированнный ВИД-ИК3; б – гиперспектрометр ВИД-ИК3.

Для демонстрации возможностей гиперспектрометра ВИД-ИК3 приведем зависимости интенсивности спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой, от длины волны для разных точек (Рис.1.5) от положения на линии регистрации (красная линия на Рис.1.2а) и от времени (Рис.1.6).

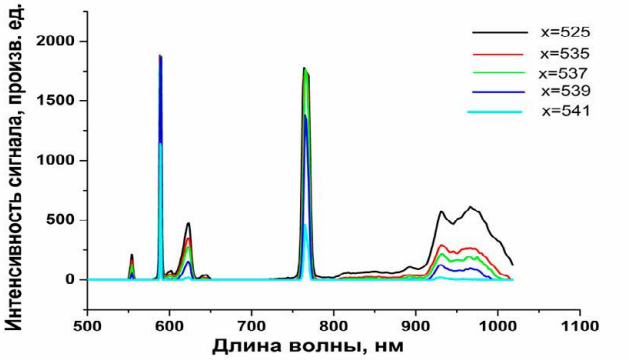


Рис.1.5. Зависимость эмиссионных спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой от положения на красной линии. Начальная температура T_0 =320 С, P_0 = 1 атм.

Поскольку зависимость от времени для изучаемых процессов горения была достаточно плавной, а спектральное разрешение гиперспектрометра ВИД-ИК3 было в два раза лучше, чем у модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИК3, то эксперименты по изучению горения смеси 40% H_2 – воздух, 320 С, 1 атм, инициированного Pt, проводились гиперспектрометром ВИД-ИК3. Для установления некоторых пространственных особенностей на гиперкубе использовали модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИК3.

Для диагностики пылевых структур частицы, испускаемые платиновой проволокой при её нагревании в атмосферном воздухе, освещали плоским лазерным пучком (“лазерный нож”), величина перетяжки которого составляла не более 200 мкм.

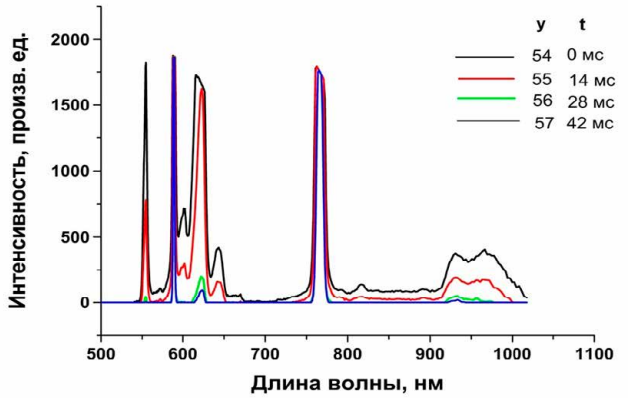


Рис.1.6. Зависимость от времени спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой. $T_0 = 320^0$ С, P_0 = 1 атм.

Для визуализации твёрдых частиц использовали полупроводниковый лазер λ = 532 нм.

Схема и фотографии установки 2 приведены на Рис.1.7. Здесь: 1- реактор из нержавеющей стали длиной 15 и диаметром 13 см, снабжённый оптическим окном 8, 2 - поворотное зеркало, 3 - коллиматор с держателем, 4 - спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией, 5 - входная щель спектрометра, 6 - видеокамера SONY DCR_SR200E, 7 - выходное окно спектрометра.

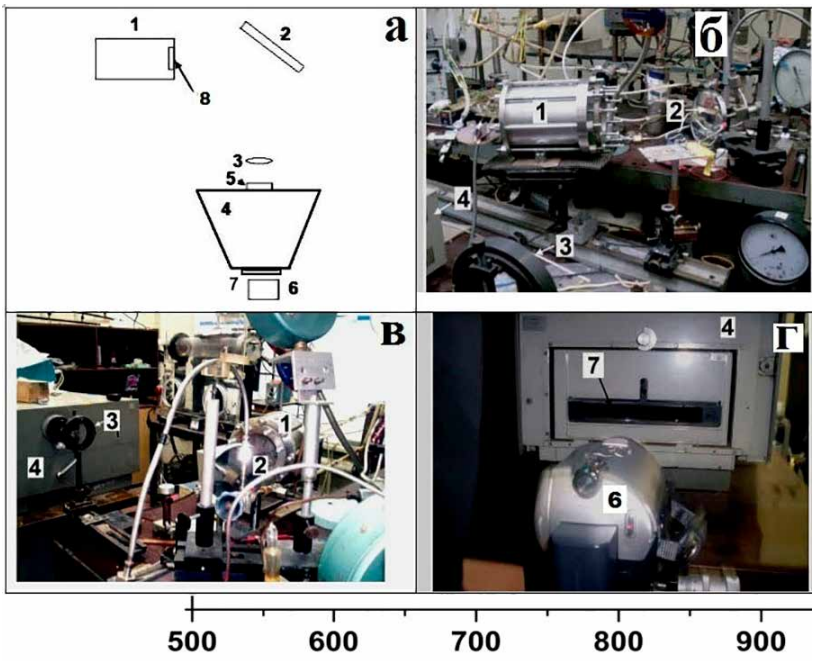


Рис.1. 7. Установка для регистрации спектров излучения методом оптической спектроскопии. а) - блок-схема установки; б -г) - фотографии узлов установки

Результаты и обсуждение экспериментов

На установке 1 было исследовано пространственное развитие воспламенения смесей 40% H_2 -воздух при давлении 1 атм. Отметим, что температура воспламенения смесей H_2-воздух при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу [3] на ~ 170^0 меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Обратим внимание на то, что переход через критическое условие воспламенения сопровождается существенным ростом периода задержки воспламенения τ только над каталитической поверхностью Pt; при воспламенении над нержавеющей сталью τ не превышает 0.5 с и изменяется резко в очень узком температурном интервале ~ 1 градус. Периоды задержки в 40% водородо-воздушной смеси могут достигать десятков секунд как при температуре меньше чем 260 С, так и над “свежей” поверхностью платиновой фольги. Считается, что состояние “свежей” поверхности реализуется в каждом начальном (первом) эксперименте, в котором Pt не обработана предварительно активными центрами воспламенения.

На Рис.1.8 приведены последовательности видеоизображений развития воспламенения смеси 40% водорода с воздухом для различных условий инициирования. Как видно из Рис.1.8a, гладкое однородное пламя наблюдается при воспламенении, инициированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок реактора, в случае поверхности нержавеющей стали. Как показано на Рис.1.8b, если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден. Однако в присутствии Pt проволоки (Рис.1.8c) наблюдается ячеистая структура пламени. Перед воспламенением и после него Pt проволока раскаляется из-за каталитических реакций на поверхности Pt. Добавление 15% CO_2 к горючей смеси обеспечивает полное подавление ячеистого режима горения (Рис.1.8d), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на ячеистый режим горения (Рис.1.8e).

На Рис.1.9 представлены результаты качественной оценки скоростей пламен по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнению, приведённому в Экспериментальной части. Из Рис.1.9 видно, что при искровом инициировании в разбавленной углекислым газом смеси постоянная скорость пламени достигается через определенный промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [16, 17]. Однако в присутствии платинового катализатора, как видно из Рис.1.9, постоянная скорость пламени (в пределах ошибки эксперимента) достигается практически сразу. т.е. каталитическое действие платины приводит к резкому сокращению времени формирования устойчивого ФП. Кроме того, из этого рисунка видно, что нормальная скорость пламени в присутствии каталитической поверхности заметно выше (≈ 2.6 м/с), чем в условиях, исключающих действие катализатора (при инициировании искровым разрядом ≈ 1.9 м/с, в присутствии 15% CO_2 ≈ 1.8 м/с) Полученные значения нормальных скоростей (без катализатора) в рамках погрешности согласуются с литературными данными [17]. С другой стороны, известно, что скорость ламинарного пламени не зависит от энергии источника инициирования, если энергия инициирования невелика (так называемое слабое инициирование [6]). Таким образом, полученный экспериментальный результат требует объяснения.

Обратимся к фактам, известным из литературы. В [2] рассмотрены некоторые экспериментальные факты, относящиеся к реакции между платиной (наиболее эффективный катализатор горения водорода и углеводородов) и кислородом при температурах до точки плавления платины. В [2] было установлено, что тонкая пленка термически нестабильного твёрдого оксида платины (более вероятно, диоксида платины PtO_2, или PtO [3]) образуется в воздухе или кислороде при комнатной температуре [4] на поверхностях Pt проволоки или тонкой фольги и, с повышением температуры до приблизительно 500°C, утолщается, но при превышении этой температуры диспропорционирует с образованием металла [5].

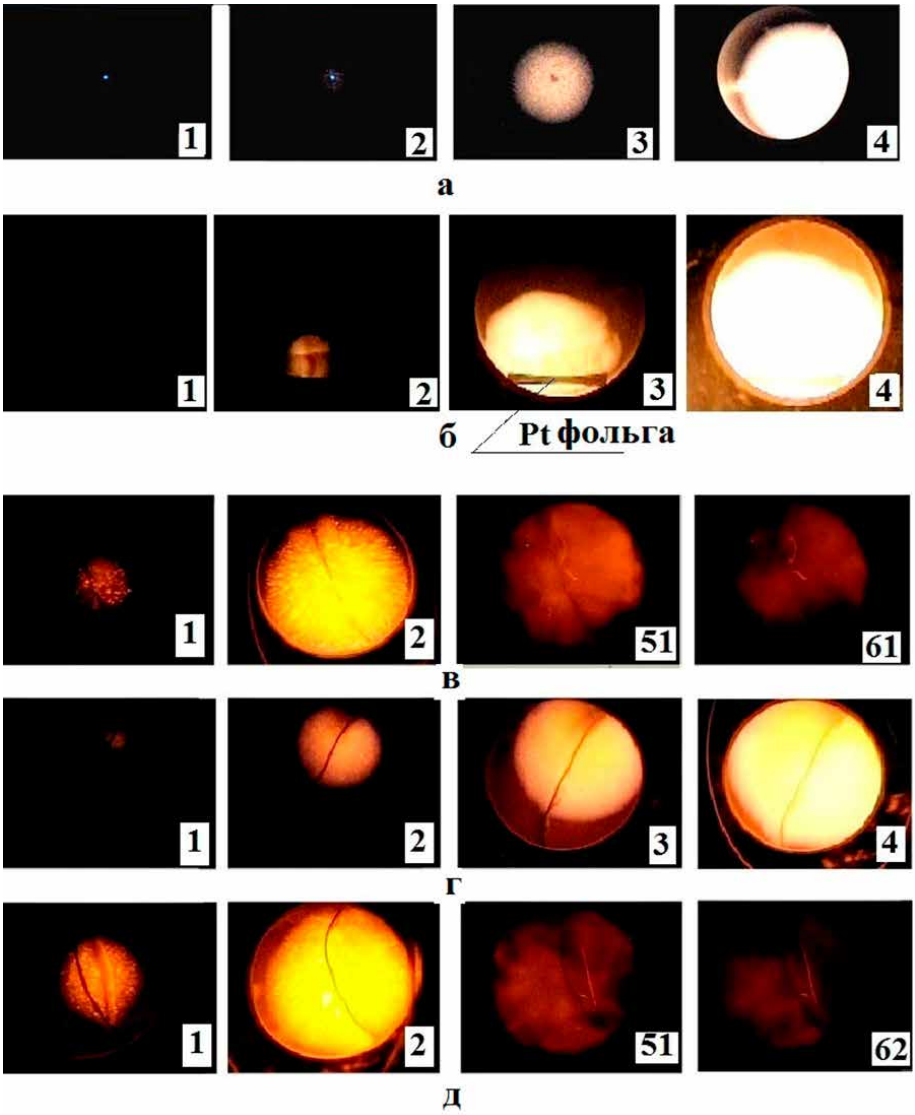


Рис.1.8. Последовательности видеоизображений пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру видео изображения:
(а) воспламенение смеси 40% H_2 +60% воздух при температуре стенок реактора 200^0 С, инициированное искрой; 600 кадров/с; Р = 1 атм; платина в реакторе отсутствует;
(б) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 247^0 С; Pt фольга помещена в реактор.
(в) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 316^0 С; Pt проволока помещена в реактор. Её ясно видно на кадрах 1, 61. Из этих кадров также видно, что Pt проволока раскаляется перед взрывом и после него из-за каталитических реакций на поверхности Pt;
(г) воспламенение смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% CO_2 при температуре стенок реактора 320^0 С в присутствии Pt проволоки;
(д) воспламенение смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% Не при температуре стенок реактора 309 С в присутствии Pt проволоки.

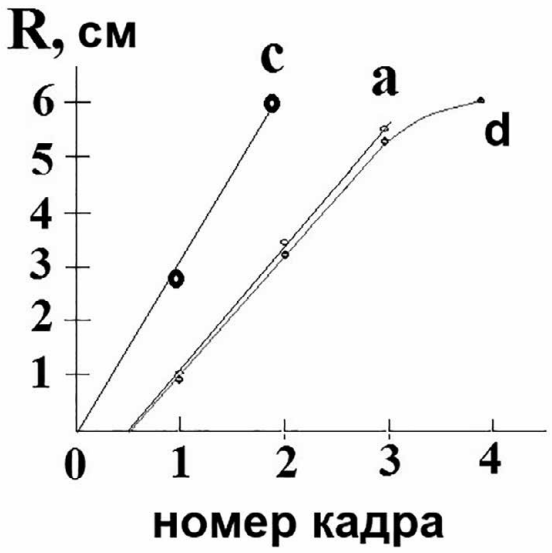


Рис.1.9. Динамика увеличения радиуса R фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных рис. 8: опыты a; c; d. P_0 = 1 атм, 600 кадров/с.

Поэтому потеря веса платины в среде, содержащей кислород, при повышенных температурах (470-540 C) объясняется образованием летучих оксидов платины с последующим осаждением платины на более холодных поверхностях в результате разложения оксидов. Это показано на иллюстрации (Fig.1), приведенной в [2]. На этой иллюстрации представлен платиносодержащий слой на футеровочном кирпиче CS реактора, извлечённого после продолжительной эксплуатации. Из этой иллюстрации видно, что черная оксидная пленка осаждается на более холодных краях, а кристаллическая платина осаждается на более горячей поверхности.

Это означает, что молекулы или кластеры как оксидов платины, так и металлической платины существуют в газовой фазе при температуре более 500^0 C. Поэтому Pt - содержащие частицы, диффундирующие в объем, содержащий горючий газ (например, в водородо- воздушную смесь), например, в процессе нагревания Pt проволоки, являются каталитическими центрами, на которых воспламенение водорода может осуществляться непосредственно в ходе распространения фронта пламени. Поэтому при горении водорода, инициированном Pt проволокой, можно ожидать возникновения неустойчивого ФП, вызванного каталитическими центрами, распределенными в газовой фазе. Эта нестабильность должна наблюдаться в тех условиях, в которых отсутствует термодиффузионная неустойчивость (состав горючей смеси близок к стехиометрическому [6]). Напомним, что термодиффузионная неустойчивость наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е. $Le \neq 1$ (Число Льюиса $Le = D/\alpha$, где D – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения, α - коэффициент температуропроводности). Такая нестабильность приво-

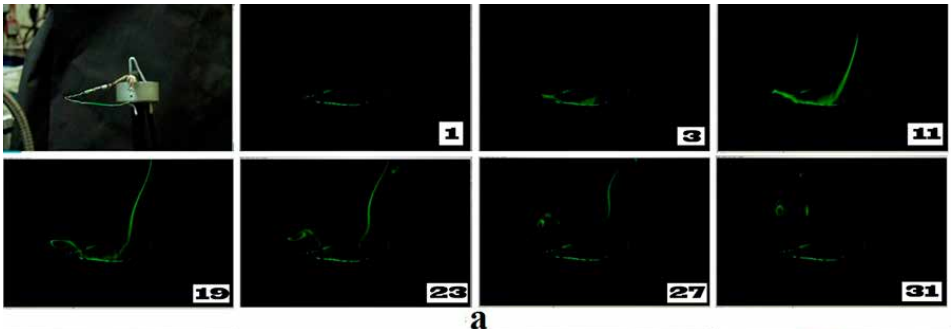
дит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород - кислородных смесях. В данной же работе обнаружен и исследуется ячеистый режим, не связанный с термодиффузионной неустойчивостью.

Приведенные экспериментальные данные находятся в согласии с опытным фактом [2,4,5], указывающим на то, что оксидный слой на массивном образце Pt с меньшим отношением поверхности к объёму является более тонким, чем на Pt проволоке, для которой величина отношения поверхности к объёму, очевидно, больше, и поэтому количество частиц Pt в объеме при нагреве массивного образца недостаточно велико, чтобы влиять на структуру фронта пламени.

Для более наглядной иллюстрации сказанному выше в следующей серии опытов исследовали поведение нагретой платиновой проволоки в окислительной атмосфере (воздухе) в различных условиях (Рис.1.10). На Рис.1.10а приведены результаты по визуализации процесса нагревания Pt проволоки током 2А. С этой целью проволоку подсвечивали вертикальным плоским “лазерным ножом” (см. Экспериментальную часть). Из рис. 10а видно, что при нагревании с платиновой проволоки испаряются ультрадисперсные частицы, представляющие собой согласно литературным данным [2-5] оксид платины.

Поскольку регистрация испарения оксида платины с проволоки осуществляется со скоростью 60 кадров в секунду, то, очевидно, что в опыте по инициированию воспламенения водорода Pt проволокой в нагретом реакторе, за время периода задержки, составлявшего в наших условиях 3 ÷ 70 с, ультрадисперсный оксид платины может распространиться до воспламенения по всему объёму реактора.

В “холодном” реакторе (Рис. 1.10б), т.е. при инициировании воспламенения смеси 40% H_2 + 60% воздух нагреванием Pt проволоки при температуре стенок реактора 200^0 С оксид платины до воспламенения не успевает равномерно распределиться по реактору, поскольку время задержки термического воспламенения составляет уже сотые доли секунды.



а

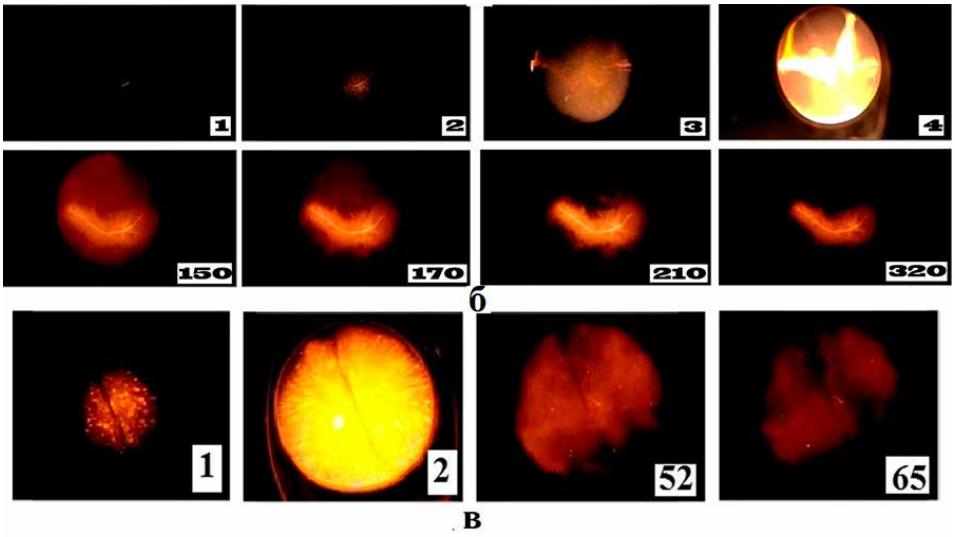


Рис.1.10. Поведение нагретой платиновой проволоки в различных условиях:
а) нагревание Pt проволоки (ток 2А). Проволока подсвечена вертикальным плоским “лазерным ножом”. 60 кадров/с;
б) инициированное нагретой Pt проволокой воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 200^0 С ;
в) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 316^0 С в присутствии Pt проволоки.

В связи с этим в данных условиях ячеистый режим горения практически не проявляется в той мере как в нагретом реакторе (сравни Рис.1. 10б и Рис.1.10в).

Вопрос о механизме участия ультрадисперсных частиц Pt в горении, а также об установлении особенностей горения водорода в присутствии платины, решался экспериментально с использованием 4D спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства на установке 1, а также рутинной оптической спектроскопии на установке 2. RGB гиперспектральных изображений исследованных горючих смесей: 40% водород + воздух при инициировании искровым разрядом [15], 40% водород + воздух при инициировании платиновой проволокой представлены на Рис.1.11 а, б.

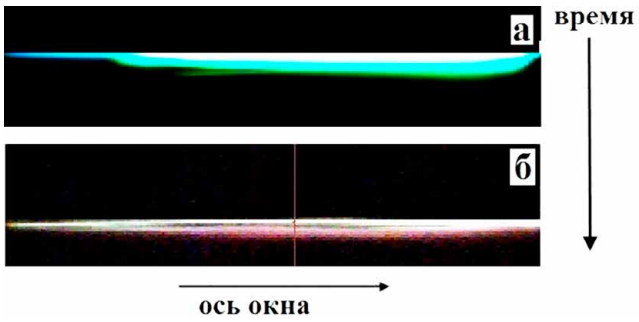


Рис.1.11. RGB гиперспектральных изображений: а) горения 40% водорода в воздухе, инициированного платиновой проволокой, б) горения 40% водорода в воздухе, инициированного искровым разрядом.

На Рис.1. 11 а, б ось окна (ось x) соответствует красной линии на рис. 2а, а ось y соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия по оси y Рис. 1.11 соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с).

На Рис.1.12а приведено сравнение оптических спектров излучения водородного пламени, инициированного платиновой проволокой и зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, Рис. 1.2а), и искровым разрядом. Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов ОН $A^2\Sigma - X^2\Pi$ в ультрафиолетовой области при 306 нм [18]. Обращают на себя внимание особенности спектра пламени (Рис.1.12 а, б) в видимой области, а именно система эмиссионных полос в области 570 – 650 нм, которая делает водородное пламя видимым при повышенных давлениях, наряду с линиями атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущими всем горячим пламёнам [18] и в данном случае излучаемыми из области, заполненной продуктами горения. В [15] нами было показано, что полосы в области 600 нм в водородном пламени согласно данным [19] относятся к излучению паров воды. В Таблице 4 из работы [19], цитированной в [15], проведено отнесение полос Рис.1.12а (чёрная кривая, см. также Рис.1.4г) к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода. Таким образом, наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции.

Из Рис.1.12б и Рис.1.12в, на которых представлены спектры горения смеси 40% H_2 – воздух, (T_0 = 320 С, P_0 = 1 атм) в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развёрнутые вдоль вертикальной оси x реактора, и зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора, видно, что в выбранный момент времени регистрируется два максимума при x= 488 и x = 503 вдоль оси x, расположенные между пространственными координатами с относительными значениями 485 и 510. Это означает, что горение в пространстве неоднородно, иначе интенсивности спектральных линий изменялись бы плавно в сторону уменьшения или увеличения координаты; т.е. методом 4D спектроскопии удаётся регистрировать ячейки горения, как это было сделано выше методом скоростной киносъёмки (Рис.1.8с, е; Рис.1.10с).

У экспериментатора может возникнуть вопрос, не связаны ли наблюдаемые максимумы на Рис.1.12в с различными шумами, а именно с шумом считывания, темновым шумом, ошибкой квантования или дробовым эффектом. Среди этих проблем наиболее важен дробовой эффект, так как он в нашем случае превосходит остальные шумы по интенсивности на порядки. Однако, специальными опытами было показано, что дробовой эффект не оказывает существенного влияния на особенности поведения спектров, представленные на Рис.1.12в. Первичные данные приведены на Рис.1.13.

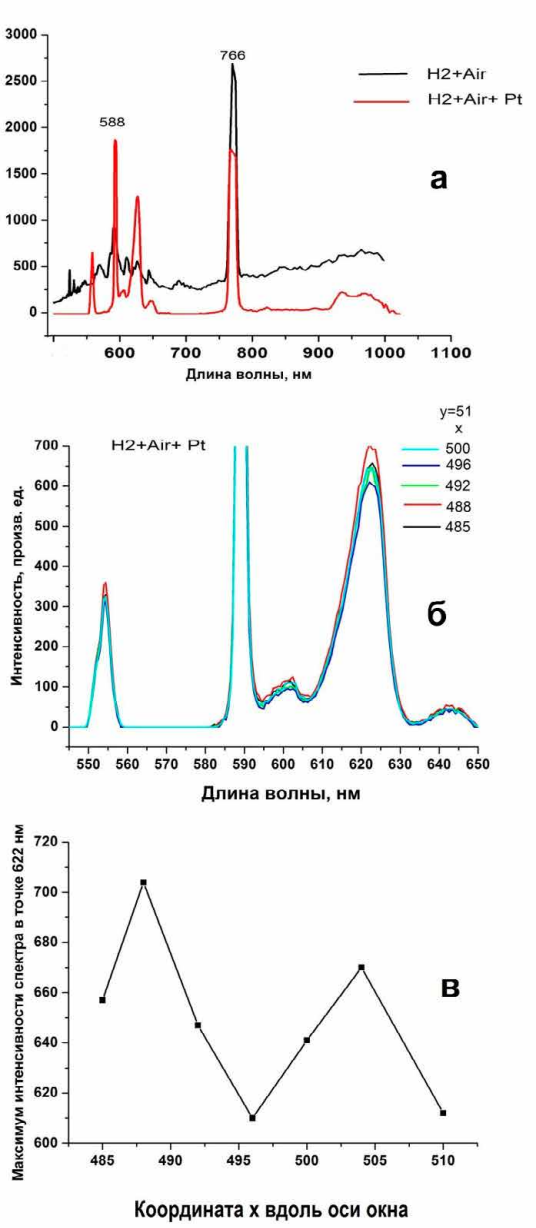


Рис.1.12 а) – сравнение спектров горения водорода, инициированного искровым разрядом. 40%H_2 – воздух, 20^0 С, 1 атм (чёрная кривая) и инициированного платиновой проволокой. 40%H_2 – воздух, 320^0 С, 1 атм) (красная кривая).

б) - спектры горения смеси 40% H_2 – воздух, 320^0 С, 1 атм в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развёрнутые в момент, соответствующий кадру 2 Рис.1.5с, вдоль вертикальной оси x реактора (красная линия на Рис.1.2а).

в) - зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора.

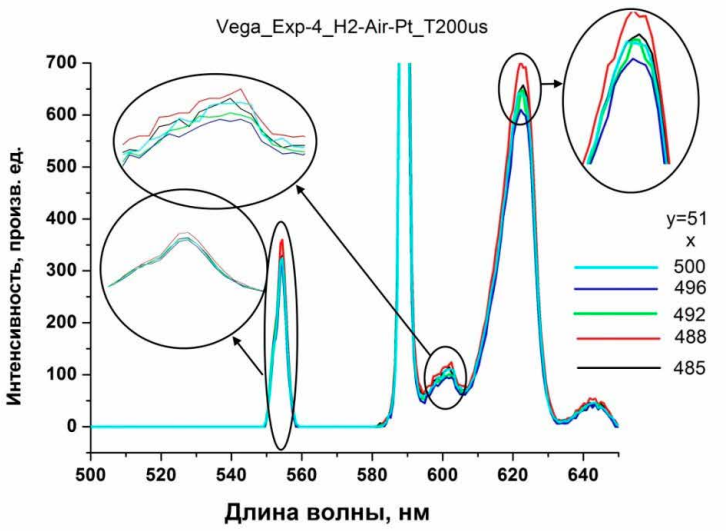


Рис.1.13. Зависимости интенсивности свечения горения смеси 40% H_2 – 60% воздух в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, $T_0 = 320^0$ C, $P_0 = 1$ атм.

Изложенное выше подтверждается тем, что неоднородности свечения, обусловленные каталитической неустойчивостью ФП, регистрируются не только методом скоростной киносъёмки (рис. 8в), но и гиперспектрометром (тот же опыт, рис. 14) непосредственно на гиперкубе. Действительно, из рис. 14 видно, что при измерении модифицированным гиперспектрометром ВИД-ИК3 на гиперкубе горения смеси 40% H_2 – воздух ($T_0 = 320^0$ C, P_0 =1 атм) регистрируются светлые пятна (горячие точки), соответствующие ячейкам горения, наблюдаемым на Рис.1.8в, Рис.1.8д, Рис.1.10в.

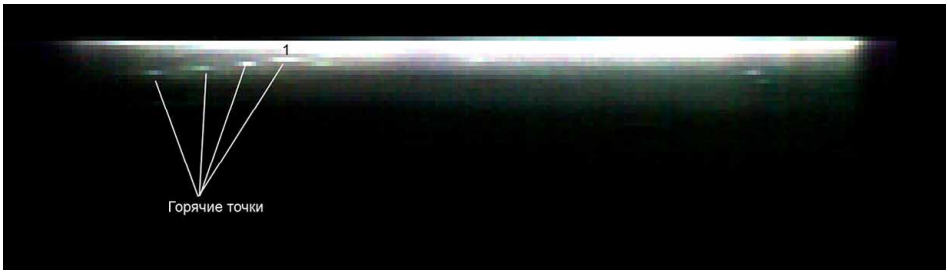


Рис.1.14. RGB гиперспектрального изображения горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного платиновой проволокой, полученный при использовании модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИК3, $T_0 = 320^0$ C, $P_0 = 1$ атм, спектральный интервал 550 – 650 нм.

Основная особенность этих “горячих точек” заключается в том, что спектры излучения горения вдоль и поперек этих точек в зависимости как от координаты y, так и от x (времени) ведут себя несимбатно и имеют максимум внутри этой точки.

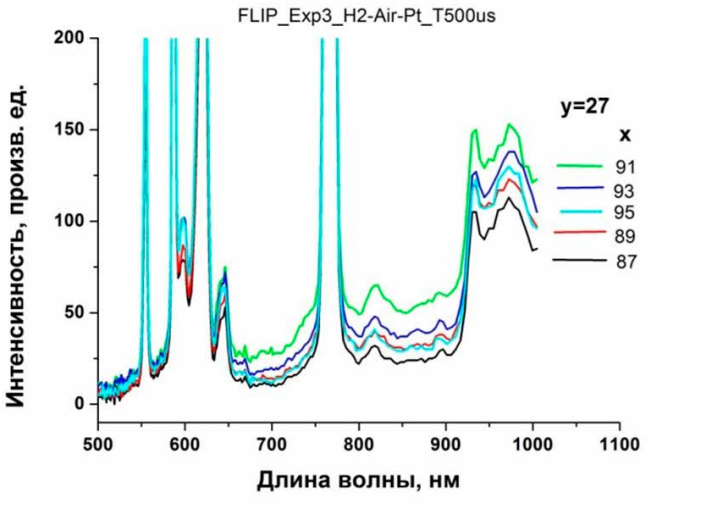


Рис.1.15. Зависимость интенсивности спектров излучения горения для различных значений x (вдоль красной линии Рис.1.2а) для точки 1 (Рис.1.14).

На Рис.1.15 показаны спектры вдоль одной из этих точек (точка 1 на Рис.1.14) для различных значений x (вдоль красной линии Рис.1.2а). На Рис.1.16 представлена зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (Рис.1.14).

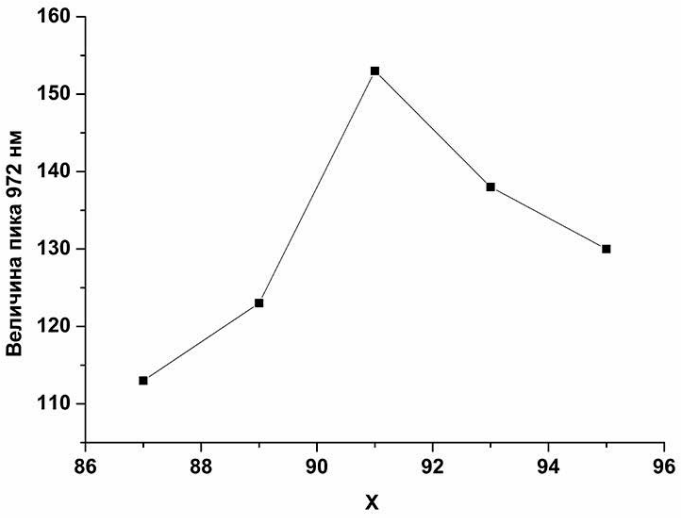


Рис.1.16. Зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (Рис.1.14).

На Рис.1.17 показаны спектры поперек точки 1 для различных значений y (времени).

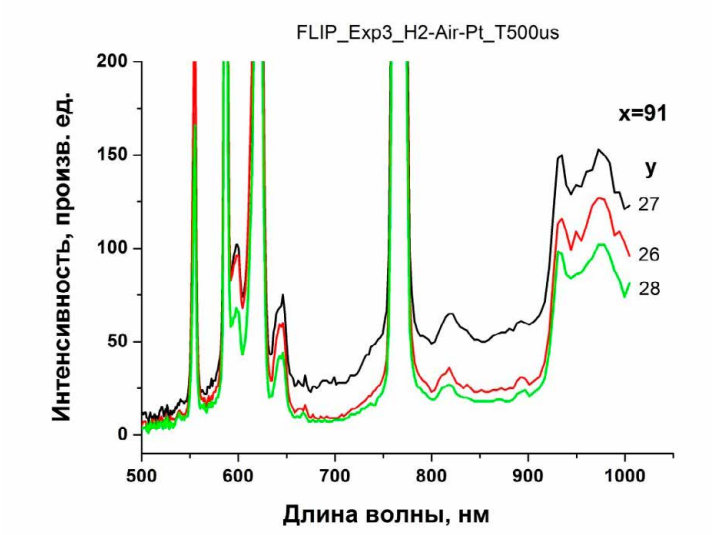


Рис.1.17. Зависимость спектров излучения горения от y (время) для точки 1 (рис. 14)

На Рис.1.18 показана зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (Рис.1.16) точки 1 (Рис.1.14) от y (времени).

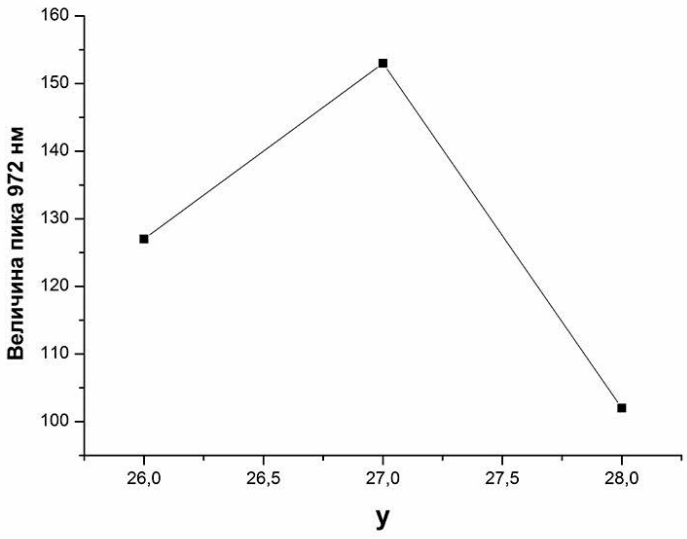


Рис.1.18. Зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (Рис.1.16) точки 1 (Рис.1.14) от y (времени)

Как видно из Рис.1.16 и 1.18, интенсивности спектров для этих точек ведут себя не симбатно. Интересно отметить, что эти точки смещаются вдоль оси x в зависимости от времени регистрации, то есть как ячейки, которые изменяют свое положение на видеокадрах Рис.1.8в, Рис.1.8д, Рис.1.10в. Из полученных данных следует также важный вывод, что спектр излучения ячеек близок к спектру излучения серого тела (максимумы интенсивности в пространстве наблюдаются одновременно в разных участках исследуемого спектрального интервала), то есть излучение точек (ячеек) действительно соответствует свечению раскаленных частиц катализатора.

Остановимся на особенности эмиссионного спектра горения водорода в нагретом реакторе в присутствии платиновой проволоки. Из Рис.1.12а (ср. также с Рис.1.4г и Рис.1.12б) видно, что в этом случае в спектре излучения водородного пламени появляется дополнительная полоса 552 нм. Согласно литературным данным, природа возникновения излучения на этой длине волны до сих пор не установлена. Указанная полоса в эмиссионном спектре (Рис.1.13а) наблюдается при интенсивном горении богатых смесей промышленных углеводородов, т.е. в присутствии частиц сажи [20], а также при горении метана в присутствии нагретой угольной пыли. Очевидно, что в обоих перечисленных случаях ни водород, ни платина в процессе горения не участвуют. Поэтому для настоящей работы было принципиально выяснить, связан ли источник излучения на длине волны 552 нм с испарением оксида платины с нагретой платиновой поверхности.

С этой целью на установке 2 в реактор 1 помещали цилиндрическую печь диаметром 6 см и длиной 3 см. В её внутреннее отверстие помещали прессованную таблетку угля (антрацит, ГОСТ 25543-88б, частицы средним диаметром 55 мкм), нагревали 3 минуты до 400 С и напускали стехиометрическую смесь природного газа с кислородом до 150 мм рт.ст. Воспламенение инициировали искровым разрядом. Спектр излучения, зарегистрированный с помощью оптической спектроскопии, приведён на Рис.1.19а. Как видно из Рис.1.19а, в этом спектре отчётливо наблюдается полоса 552 нм, но, как указано выше, для наблюдения этой полосы нужен в качестве горючего углеводород, а также нагретый угольный порошок. В следующем опыте условия остались теми же, только метан заменили на водород. При этом полоса 552 нм в спектре сохранилась. В отсутствие угольного порошка в чистом (промытом этанолом) реакторе эта полоса уже не наблюдалась (ср. Рис.1.4г и Рис.1.12б) как при инициировании воспламенения искровым разрядом, так и нагретой платиновой проволокой. Таким образом, способ инициирования воспламенения не связан с возникновением данной излучательной полосы.

Это привело нас к выводу, что опыты при комнатной температуре и в нагретом реакторе отличаются методически присутствием алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа в нагреваемом реакторе (см. Экспериментальную часть).

Поэтому в “холодный” реактор была введена тонкая алюминиевая фольга, которой покрыли внутренние стенки реактора. Инициирование осуществляли нагретой платиновой проволокой. Результат эксперимента приведён на Рис.1.19б, а результат его цифровой обработки с помощью программы Hesperus 3.0 приведены на Рис.1.19в. Из Рис.1.19б видно, что при воспла-

менении смеси 40% H_2 – воздух удаётся наблюдать полосу 552 нм. Отметим, что возникновение линий меди (515, 521, 529, 532 нм [21]) связано с тем, что платиновая проволока была прикреплена к медным электродам, которые разогревались в местах крепления.

Таким образом, возникновение эмиссии на длине волны 552 нм с большой вероятностью обусловлено излучением примесей металлов, содержащихся в алюминии. Возбуждение атомов металла осуществляется при рекомбинации атомов и радикалов, возникающих в процессе горения на горячей поверхности алюминия (температура пламени смеси 40% H_2 – воздух составляет ~ 2200^0 С [22]) с выделением значительного количества энергии. Например, известно, что платиновая проволока, помещённая на расстоянии 7 см от ВЧ разряда, может даже расплавиться за счёт энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов кислорода на поверхности ($2O \rightarrow O_2 + 116{,}4$ ккал/моль) [23].

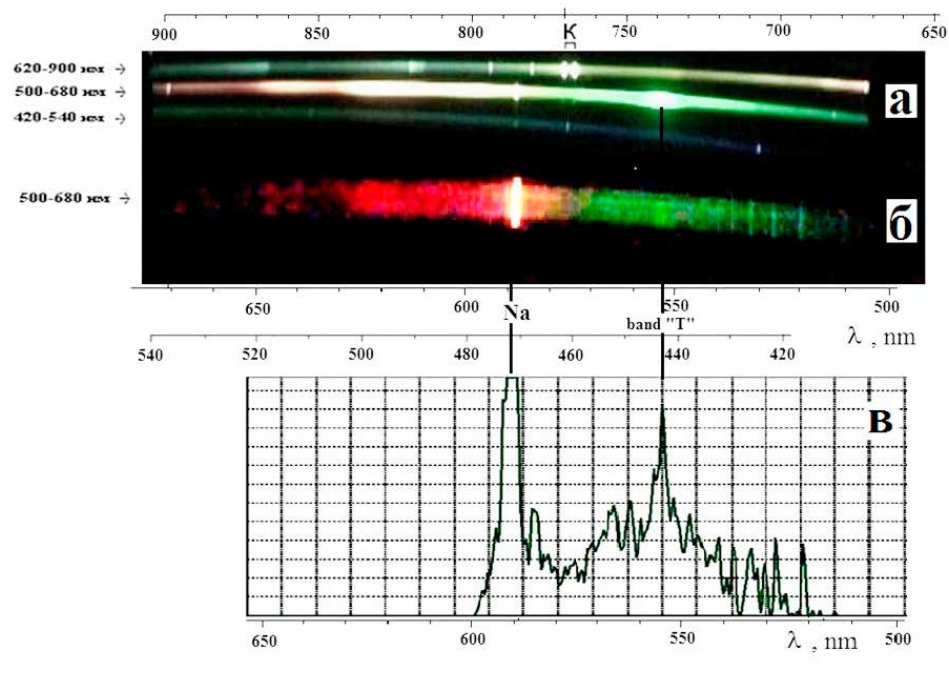


Рис.1.19. а) - оптический спектр излучения при горении стехиометрической смеси метана в кислороде в присутствии нагретой до 400^0 С угольной пыли. Р = 150 мм рт.ст.;
б) – оптический спектр горения водорода в воздухе при инициировании нагретой платиновой проволокой в присутствии тонкой (0.1 мм) алюминиевой фольги, покрывающей стенки реактора. Р = 1 атм, начальная температура 20^0 С .
в) – спектр б после обработки с использованием программного пакета Hesperus 3.0.

Эта энергия соответствует ультрафиолетовому излучению на длине волны около 270 нм. Источниками же излучения на длине волны 552 нм могут быть примеси атомов щелочноземельных металлов в промышленном алюминии, который содержит Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni [24] и следовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, Ca [25]. Как показано в [26], излучение при 552 нм могут обеспечить возбуждённые молекулы CaOH и CuOH (calcium monohydroxide, copper monohydroxide). Поскольку порошки угля содержат большое количество неорганических примесей, в том числе металлов и их солей [27], полоса 552 нм при горении угля имеет, очевидно, то же происхождение.

Полученный результат означает также, что введение платины в пламя окисления водорода не приводит к изменениям в видимом спектре излучения этого пламени по сравнению с инициированием электрическим разрядом. Роль платины, таким образом, определяется процессами испарения и разложения оксида Pt, обладающего каталитическими свойствами, как и сама платина. С этими процессами непосредственно связан обнаруженный в настоящей работе ячеистый режим для инициированного Pt горения смеси 40% H_2 с воздухом – состава, близкого к стехиометрическому. Таким образом, в соответствии со сказанным выше, в течение периода задержки воспламенения в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 500^0 C. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке и при регистрации методом 4D спектроскопии эти раскалённые частицы воспринимаются как ячейки пламени и, по существу, являются такими ячейками, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Укажем при этом, что скорость диффузии каталитических частиц в газе должна определять возможность реализации ячеистого горения. Это действительно наблюдается на опыте. Например, в присутствии 15% CO_2 скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, эти частицы “не успевают” за распространяющимся фронтом горения (Рис.1.8г) и ячеистый режим горения не регистрируется. С другой стороны, добавка 15% лёгкого He (Рис.1.8д), не приводит к исчезновению режима ячеистого горения.

Перейдём к анализу температурных зависимостей времён задержки воспламенения при горении водорода в присутствии платиновой поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения τ является одной из самых важных макрокинетических характеристик теплового воспламенения, которая может быть измерена относительно простыми способами.

При этом важным опытным фактом является то, что согласно [26, 28], в ударной трубе и в машине быстрого сжатия тепловое воспламенение имеет очаговый характер. Нами также недавно показано [3, 7], что воспламенение смесей водорода и н-пентана с воздухом в перепускной установке при общем давлении 0.6 - 2 атм начинается с появления первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности; таким образом, тепловое воспламенение включает стадии прогрева, очагового воспламенения и рас-

пространения пламени. Это означает, что очаговое воспламенение является правилом, а не исключением, т.е. “самовоспламенение” как процесс, протекающий одновременно во всём объёме реактора, видимо, не реализуется в принципе.

На Рис.1.20 представлена температурная зависимость времен задержки воспламенения для смеси 40% H_2 и воздуха в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа (рис. 19) над каталитической поверхностью (Pt фольга или Pt проволока) в координатах Аррениуса. Как видно из Рис.1.20, эффективная энергия активации E является практически одной и той же величиной и для Pt фольги и для Pt проволоки, как при наличии, так и в отсутствие потока газа. Экспериментальное значение E составляет 19±3 ккал/моль и близко к величине константы скорости реакции разветвления горения водорода $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (16.7 ккал/моль [22, 29]). Это означает, что величина задержки воспламенения при инициировании горения водорода поверхностью платины определяется наиболее медленной стадией кинетического механизма, а именно реакцией разветвления - самой медленной стадией в последовательности реакций, приводящих к распространению пламени. Действительно, величина периода задержки для начальной стадии процесса горения $\tau \approx 1/\varphi$ [22, 30], где φ − так называемый фактор разветвления, в который в качестве сомножителя входит величина константы скорости реакции разветвления в случае реакции окисления водорода.

Как известно [22], координата точки пересечения прямых линий с осью ординат на Рис.1.20 приблизительно обратно пропорциональна частоте активных соударений. Поскольку величина поверхности Pt проволоки меньше, чем Pt фольги, то частота соударений с поверхностью меньше для Pt проволоки. Кроме того, частота столкновений для Pt фольги в неподвижном газе меньше, чем для той же самой фольги в циркулирующем газе. Сказанное иллюстрирует Рис.1.20.

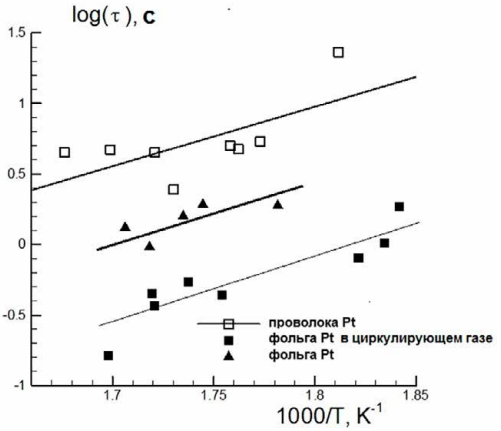


Рис.1. 20. Температурная зависимость времен задержки термического воспламенения для смеси 40% H_2 с воздухом в реакторе перепускной установки в присутствии и в отсутствие потока газа при давлении 1 атм. Чёрные треугольники - воспламенение, инициированное платиновой фольгой, покоящийся газ; черные квадраты - воспламенение, инициированное платиновой фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты - воспламенение, инициированное платиновой проволокой, покоящийся газ.

Выводы к Главе 1 Раздела V.

Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водород - воздух в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270-350 С при атмосферном давлении. С помощью метода 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью.

Установлено, что ячеистый режим определяется каталитическим горением водорода на Pt - содержащих частицах, образующихся при разложении неустойчивого оксида платины в газовой фазе. В течение периода задержки воспламенения при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 5000 С в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке эти раскалённые частицы воспринимаются как ячейки пламени и, по существу, являются такими ячейками, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволоке и фольге как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации 19±3 ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и пылегазовых смесей.

Полученные результаты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

Используемая литература к Главе 1 Раздела V.

1. C. Appel, J. Mantsaras, R. Schaeren, R. Bombach, and A. Inauen, Catalytic combustion of hydrogen – air mixtures over platinum: validation of hetero-homogeneous reaction schemes, 2004, Clean Air, 5, 21–44.

2. J. C. Chaston, Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum, Platinum Metals Rev., 1964, 8, (2), 50-54

3. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Investigation into spontaneous ignition of hydrogen–air mixtures in a heated reactor at atmospheric pressure by high-speed cinematography, Mendeleev Commun., 2012, 22, 222-224.

4. Perry, D. L. (1995). Handbook of Inorganic Compounds. CRC Press. pp. 296–298. ISBN 0-8493-8671-3.

5. Lagowski, J. J., ed. (2004). Chemistry Foundations and Applications 3. Thomson Gale. pp. 267–268. ISBN 0-02-865724-1.

6. Ya. B. Zel'dovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich and G. M. Machviladze, Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva (Mathematical Theory of Combustion and Explosion), Nauka, Moscow, 1980 (in Russian).

7. A.A. Borisov, N.M. Rubtsov, G.I. Skachkov, K.Ya. Troshin, Gas Phase Spontaneous Ignition of Hydrocarbons, 2012, Khimicheskaya Fizika, 2012, 31, N8, 30–36. [Engl.transl. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2012, 6, 517].

8. A. A. Borisov, V. G. Knorre, E. L. Kudrjashova and K.Ya. Troshin, Khim. Fiz., 1998, 17, 80 [Chem. Phys. Rep. (Engl. Transl.), 1998, 17, 105].

9. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin,* Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, Mendeleev Commun., 2011, 21, 31-33.

10. Ahmed E.E.Khalil and Ashwani K.Gupta, Dual Injection distributed Combustion for Gas Turbine application, J.Energy Resources Technol, 2013, 136, 011601.

11. Ahmed E.E.Khalil, Ashwani K.Gupta, Kenneth M. Bryden and Sang C.Lee, Mixture preparation effects on distributed Combustion for Gas Turbine application, J.Energy Resources Technol, 2012, 134, 032201.

13. Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я., Демонстрация возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования, Физико-химическая кинетика в газовой динамике, www.chemphys.edu.ru/ pdf/2009-06-18-001.pdf

14. Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Мельникова Е.М., Родионов А.И., Родионов И.Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона Препринт ИКИ РАН Пр-2176, 2015. 16 с.

15. Н.М. Рубцов, А.Н. Виноградов, А.П. Калинин, А.И. Родионов, К.Я. Трошин, Г.И. Цветков, Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D спектроскопии и цветной скоростной киносъёмки, ИПМ им. А.Ю.Ишлинского РАН, Препринт № 1097, 2015.

16. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Influence of inert additives on the time of formation of steady spherical fronts of laminar flames of mixtures of natural gas and isobutylene with oxygen under spark initiation, Mendeleev Communications, 2009, V.19, P.15.

17. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure, Mendeleev Commun., 2011, 21, 218-220.

18. Pierse, R., Gaydon, A., The identification of molecular spectra, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 P.

19. T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. The Review of Physical Chemistry of Japan Vol. 13f, No. 2 (1939), P. 96-107.

20. P. Stamatoglou, Spectral Analysis of Flame Emission for Optimization Of Combustion Devices on Marine Vessels, Master of Science Thesis, Department of Physics, Lund University, Kockumation Group, Malmö(Sweden), May 2014

21. NIST Atomic Spectra Database http://physics.nist.gov/ PhysRefData/ ASD/ lines_form. html

22. B. Lewis, G. Von Elbe, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 P.

23. В.М.Мальцев, М.И.Мальцев, Л.Я.Кашпоров, Осовные характеристики горения, М:, Химия, 1977, 320 с.

24. H.Hamoushe, Trace element analysis in aluminium alloys, Alcan International Limited, Quebec, Canada, http://www.riotintoalcan.com/ ENG/ media/76.asp

25.Конструкционные материалы, п/р Б.И.Арзамасова, М:, Машиностроение, 1990, 360 С.

26. W. Meyerriecks and K. L. Kosanke, Color Values and Spectra of the Principal Emitters in Colored Flames, Journal of Pyrotechnics, 2003, No. 18, P. 720 - 731.

26. S. G. Saytzev and R. I. Soloukhin, "Proceedings of the 8th symposium (International) on combustion," in California Institute of Technology Pasadenia, California, (The Combust. Inst., Pittsburgh, PA), 1962, p. 2771.

27. R.K.Eckhoff, Dust Explosions in the Process Industries, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

28. J. C. Livengood and W. A. Leary, "Autoignition by rapid compression," Industrial and Engin. Chem., 1951, 43, 2797.

29. T. C. Germann, W. H. Miller, Quantum mechanical pressure dependent reaction and recombination rates for OH + O $\rightarrow O_2$ + H, J. Phys. Chem. A: 1997, V.101, P.6358-6367.

30. Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во “Наука”,1967, 489 с.

Глава 2.
Изучение горения смесей водород-воздух и водород-углеводород ($C_1 – C_6$) -воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки

Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделить значительное количество тепла в темновой реакции [1]. Интерес к каталитическим процессам окисления и их механизмам постоянно растёт в связи с широкими перспективами применения этой технологии при горении в системах производства электроэнергии [2-4], для уменьшения концентрации метана в воздухе [5]; в использовании каталитических конвертеров в транспортных средствах, чтобы уменьшить уровни выбросов вредных газов [6]. Актуален вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических дожигателей [7]. Существует также большой интерес к каталитическому частичному окислению, приводящему к промежуточным продуктам, которые крайне важны при синтезе целевых промышленных соединений.

§1. Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки

Механизм окисления водорода и углеводородов на благородных металлах к настоящему времени недостаточно понят. Эксперименты по изотопному обмену [8] показали, что при хемосорбции метана на благородных металлах образуются адсорбированные радикалы метил или метилен; их взаимодействие с адсорбированным кислородом может привести или к прямому окислению в углекислый газ и воду или к возникновению адсорбированного формальдегида [9]. До сих пор природа активной поверхности в целом неизвестна. В случае палладия окисление может происходить на самом металле, на поверхности оксида Pd (II), или даже на поверхности, частично покрытой сорбированным кислородом, причём одновременно. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [10], чем меньше размер кристаллитов палладия, тем с большей вероятностью они существуют в оксидной форме. Отметим, что в результате определённой степени превращения реагента может выделиться значительное количество тепла. Это приводит к значительному повышению температуры, таким образом, стабильность катализатора при высоких рабочих температурах должна быть известна [2]. При повышении температуры энергия активации окисления метана на Pd катализаторе резко изменяется. Температура, где этот переход происходит, является функцией состава катализатора [11]. Отметим, что благородные металлы образуют оксиды, которые, в зависимости от их реакционной способности определяют скорость и механизм каталитического процесса; это заметно усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd легко переходит в PdO при температуре ниже, чем 1100 K, однако PtO_2 уже разлагается при температуре выше 825 K. Из-за бóльшей стабильности PdO по сравнению с PtO_2 в случае содержащего Pd катализатора активной фазой является, скорее всего, PdO, в то время как в случае Pt катализатора активной фазой является Pt. Активность PdO выше, чем Pt; это обеспечивает более высокие степени превращения при использовании PdO. Контроль наличия PdO в газовой фазе, необходимый для установления механизма катализа, осложнён тем, что спектроскопические данные о PdO разрознены и противоречивы [12 - 14]. В [15] представлены спектры излучения PdO, полученные при пиролизе полимерных комплексов ($PtCl_2$) при возбуждении на длине волны 355 нм. Таким образом, появление и участие химически активной поверхности в газовом горении значительно усложняют понимание процесса не только из-за возникновения новых управляющих параметров, но и сложностей при регистрации молекул или частиц катализатора.

Напомним, что гиперспектрометры, которые используются в этой главе и которые рассмотрены в предыдущих главах, являются приборами, которые позволяют осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и излученного света, с получением его спектра в широком диапазоне длин волн [16,17]. Гиперспектрометр даёт возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе

исследуемой поверхности. Т.е. 4D размерность образуется координатой x, спектральной координатой – длиной волны λ, интенсивностью спектральной линии I и временем t. В работе [18] была продемонстрирована возможность изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования.

В качестве дистанционного изучения различных процессов в настоящей книге используется также скоростная киносъёмка. В работах [19, 20] применялся метод скоростной цветной фотосъемки для изучения инициированного искрой воспламенения водородо-воздушных и пентано-воздушных смесей. Этот метод позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности, переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру.

Данный параграф посвящен выявлению закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим палладием, в том числе с использованием оптико-электронного комплекса на основе гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъёмки.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см в длине и диаметром 12 см, оборудованном тангенциальным газовым входом, разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одном из покрытий (Рис.1.1). В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (Рис.1.1), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

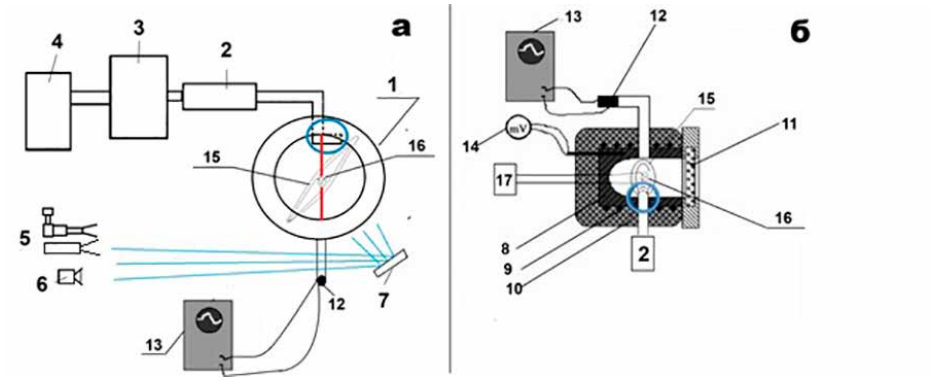


Рис.1.1. Блок-схема экспериментальной установки, вид с торца (а) и вид сбоку (б). Красным цветом указана линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. (1) реактор, (2) электромагнитный клапан, (3) буферный объём, (4) баллон с газовой смесью, (5) гиперспектрометр, (6) цифровая видеокамера, (7) поворотное зеркало, (8) внутренняя асбестовая изоляция, (9) нагреватель, (10) внешняя асбестовая изоляция, (11) оптическое окно, (12) датчик давления, (13) АЦП преобразователь и компьютер для получения и накопления данных, (14) милливольтметр для снятия показаний термопары, (15) алюминиевое кольцо для предотвращения циркуляции газа, (16) Pd спираль, (17) мост Уитстона. Синим кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор.

Точность измерений температуры составляла 0.3 K. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в реакторе возникает газовый вихрь, приводящий к сокращению времени установления однородного температурного распределения. Для предотвращения циркуляции газа в реактор вводили алюминиевое кольцо перпендикулярно к потоку газа. Давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика 'Карат-ДИ', сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. Pd проволоку (в ряде опытов – Pt проволоку) длиной 80 мм и диаметром 0.3 мм в виде спирали помещали в реактор. Эту проволоку использовали для инициирования воспламенения горючей смеси. Также проволоку подключали в качестве плеча моста Уитстона, что позволяло контролировать её среднюю температуру. Перед каждым опытом реактор откачивали до 0.1 Торр. Общее давление в реакторе и давление в буферном объёме контролировали манометром. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

Регистрация воспламенения и распространения ФП осуществлялась через оптическое окно гиперспектрометрами ВИД-ИК3 (см. Главы 2, 4), БИК, а также цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров –1200 c^{-1} при разрешении 336x96 пикселей, 600 кадров в секунду при разрешении 432x192 пикселей или 300 кадров в секунду при разрешении 512x384 пикселей) или PHANTOM (частота кадров – 4000 c^{-1} при разрешении 1300x800 пикселей). Полученные данные записывали в память компьютера, и затем проводилась их обработка. Использовали гиперспектрометры как видимого и ближнего инфракрасного диапазона (400 -970 нм ВИД-ИК3 [5]) так и гиперспектрометр БИК в диапазоне длин волн 970 -1700 нм.

Оптическая система гиперспектрометра БИК аналогична оптической схеме гиперспектрометра ВИД-ИК3, только в качестве спектроделителя используется не призма, а дифракционная решетка.

Результаты и обсуждение

На Рис.1.2а приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (а) и изменения сопротивления Pd проволоки (б, в) при воспламенении смеси 40% H_2 воздух при 128 ^{0}C при P_0 = 1 атм. Как видно из Рис.1.2а, общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Поскольку палладиевая проволока не прогревается однородно за счёт теплоотвоода в местах пайки, то зависимость сопротивления от времени несколько более инерционна по сравнению с кривой давления. Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения.

Калибровку по температуре проводили, изменяя температуру реактора. Однако температура, измеренная посредством Pd проволоки, является нижней границей реальной температуры очага воспламенения [21]. Основной результат эксперимента состоит в том, что температура реактора при вос-

пламенении смеси 40%H_2 - воздух над Pd (108 ^{0}C, 1 атм) по крайней мере на ~ 160^0 меньше, чем над поверхностью Pt (260 ^{0}C, 1 атм, 40% H_2 - воздух) [21]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd проволоке (360 ^{0}C, Рис.1.2а) недостаточен для термического инициирования воспламенения смеси 40%H_2 – воздух [21], таким образом, вклад поверхностных каталитических реакций в прямое инициирование горения водорода над палладием, в отличие от платины, весьма заметен. Напомним, что роль каталитических процессов на Pt поверхности заключается лишь в разогреве поверхности до температуры воспламенения; роль эмиссии активных центров с поверхности незначительна.

Пространственное развитие воспламенения и распространения пламени в 40%-й смеси H_2 –воздуха и (80% H_2 + 20% CH_4)$_{стехиом}$ + воздух было исследовано над Pd проволокой (Рис.1.2б,в). Точно так же, как в случае Pt, Pd раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности Pd. Видно, что в присутствии Pd проволоки, ячеистая структура фронта пламени не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt [22]. Это происходит из-за большей стабильности PdO по сравнению с PtO_2, который распадается уже при 500^0 C, и яаляется очень нестабильным соединением [22].

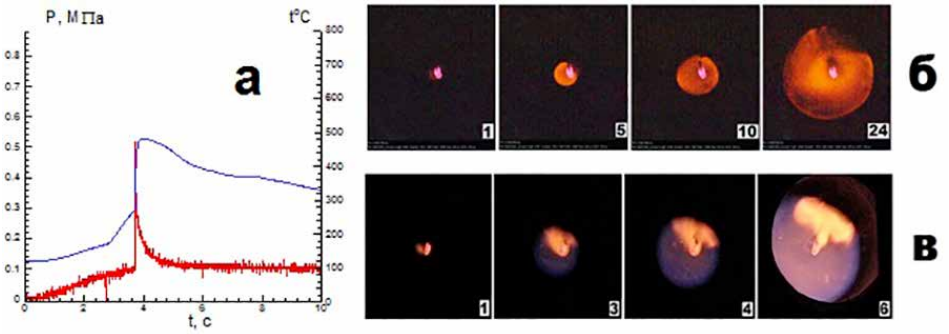


Рис.1.2. а) Одновременная регистрация разогрева и средней температуры Pd спирали при инициировании палладием воспламенения смеси 40%H_2 с воздухом . T_0=128 ^{0}C, P_0=1.08 атм; б) последовательность видеокадров инициированного воспламенения смеси 40% H_2 с воздухом . T_0=120 ^{0}C, P_0=1.25 атм, 600 кадров/с;
в) последовательность видеокадров инициированного воспламенения стехиометрической смеси (80% H_2 + 20% CH_4)$_{стехиом}$ + воздух. T_0=190 ^{0}C, P_0=1.17 атм, 600 кадров/с.

Чтобы выявить вклад поверхностных реакций (включая те, которые ответственны за нагревание Pd проволоки), экспериментально определили температурную зависимость концентрации водорода на пределе воспламенения. Пределы воспламенения стехиометрических смесей 6 ÷ 40% H_2 + воздух (обозначенные крестиками) и (20÷60%H_2 + 80÷40%CH_4) $_{стехиом}$ + воздух представлены на Рис.1.3а. Как видно, Pd проволока поджигает смесь 40%H_2 - воздух в реакторе, который нагрет только до 70 ^{0}C. Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt проволокой требует нагревания до 260 ^{0} C [21]. Кроме того, как видно из рисунка, минимальная концентрация H_2 на

пределе составляет приблизительно 5%, что очень близко к концентрационному пределу воспламенения H_2 при атмосферном давлении при инициировании искрой [23, 24]. Это означает, что CH_4 в смесях H_2 – CH_4 – воздух реагирует только в газовой фазе, а не на поверхности Pd. Отметим также, что Pt проволока того же самого размера при температурах реактора до 450 ^{0}C не зажигает ни одну из смесей $(20\div60\%H_2 + 80\div40\%CH_4)_{стехиом}$ + воздух.

Наоборот, Pd проволока зажигает смеси $(H_2\ 30\div60\% + 70\div40\%CH_4)_{стехиом}$ + воздух (кружки на Рис.1.3а). Однако смесь $(20\%\ H_2 + 80\%CH_4)_{стехиом}$ + воздух при температурах до 450 ^{0}C зажечь Pd проволокой не удалось, вероятно, потому что концентрация H_2 в смеси (2.2%) оказалась ниже, чем концентрационный предел воспламенения водорода [23,24].

Зависимость доли H_2 в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса представлена на Рис.1.3б. Как видно из рисунка, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета Statistica 9 программы (Statsoft).

Из Рис.1.3б мы можем прийти к заключению, что зависимость для смесей H_2 – CH_4 – воздух определяется только долей H_2 в смеси. Мы ограничились 40% H_2 в смеси, поотому что после дальнейшего увеличения содержания H_2, реакция окисления водорода замедляется [24]. По этой причине величина эффективной энергии активации, полученной ниже, является только оценкой.

Рассмотрим природу полученной зависимости. Для стехиометрической смеси $2H_2+O_2$, нижний предел воспламенения (отмечен нижним индексом lim) при низких давлениях: $2k_2\ (O_2)_{lim} = k_4$ т.е. $(O_2)_{lim} = 1/2\ (H_2)_{lim} = k_4/k_2$, где k_4 – константа скорости гетерогенного обрыва активных центров горения (слабо зависящая от температуры) и k_2 – активированная константа скорости разветвления (16.7 ккал/моль [25]).

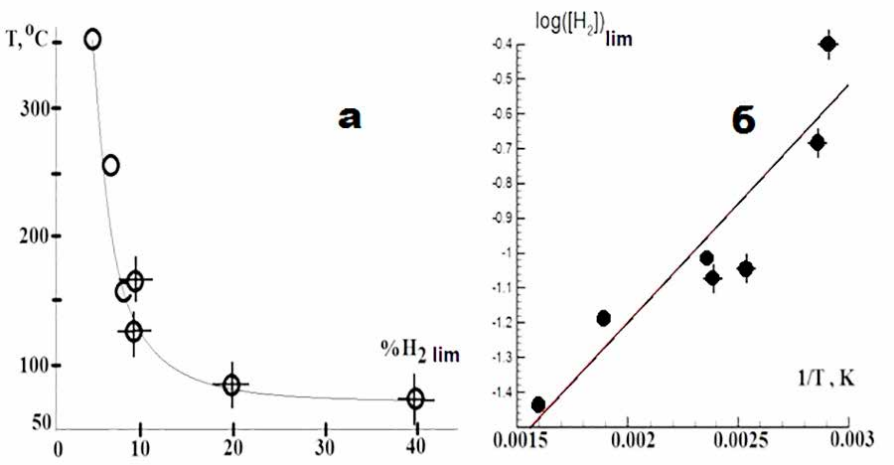


Рис.1.3. а) Экспериментальная зависимость температуры воспламенения на концентрационном пределе от содержания водорода в смеси, крестики относятся к смеси водород-воздух;
б) Зависимость а) в аррениусовых координатах.

Таким образом, мы получаем зависимость Аррениуса ln $(H_2)_{lim}$ от 1/T с положительным наклоном. Очевидно, гетерогенная природа процесса на Pd заметно усложняет анализ. Однако можно предположить, что в каталитическом окислении H_2 скорость реакции зависит, главным образом, от концентрации H_2, которая может быть выражена для стационарного состояния как отношение некоторых двух эффективных констант [25].

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса составляет E = 3.5±1 ккал/моль, которое характерно для поверхностных процессов [25]. Отметим, что величина эффективной энергии активации близка к энергии активации адсорбции – десорбции водорода на Pd [26]. Однако чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых осуществляется разветвление [24]. Активированная (E = 16.7 ккал/моль [25]) гомогенная реакция разветвления $H + O_2 \rightarrow O + OH$ является самой медленной элементарной реакцией цикла. Поэтому энергия активации разветвления должна определять температурную зависимость полного процесса, как это происходит для экспериментов с металлической Pt ([21], см также Главу 1 этого раздела). Это означает, что в случае Pd разветвление может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к ~ 3.5 ккал/моль. Полученная приблизительная величина E наряду с результатами, представленными на Рис.1.3а, б, может использоваться в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей H_2 - CH_4 – воздух в присутствии металлического палладия.

Из Рис.1.2б,в видно, что при инициировании Pd проволокой горение сопровождается оранжевым свечением как для водородной, так и водородо-метановой смеси, при этом для последней смеси указанное свечение распространяется неоднородно и независимо от сферического фронта пламени. Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На Рис.1.4а, б ,в приведены оптические и ИК спектры излучения пламени водорода и смеси $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{стехиом}$ + воздух, экспериментов с металлической Pt [21]. Это означает, что в случае Pd разветвление может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к ~ 3.5 ккал/моль.

Из Рис.1.3б,в видно, что при инициировании Pd проволокой горение сопровождается оранжевым свечением как для водородной, так и водородо-метановой смеси, при этом для последней смеси указанное свечение распространяется неоднородно и независимо от сферического фронта пламени. Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На Рис.1.4а, б ,в приведены оптические и ИК спектры излучения пламени водорода и смеси $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{стехиом}$ +воздух, зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, Рис.1.1а).

Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов OH $A^2\Sigma - X^2\Pi$ в ультрафиолетовой области при 306 нм [24]. приведён спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10 % CO_2. В этом спектре наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм),

присущие всем горячим пламёнам [24] и полосы паров воды полосы паров воды в интервале 900 - 970 нм [27, 28]. В ИК спектре наблюдаются широкие полосы воды между λ= 1300 нм и 1600 нм. Около 1400 нм регистрируется относительно узкая полоса радикала OH* [29].

Заметим, что спектры, приведённые в [28] и в настоящей работе, регистрировали в одном и том же реакторе с помощью одной и той же гиперспектральной методики. Из Рис.1.4а, б следует, что основными особенностями спектров пламени 40%H_2 + воздух, инициированных палладием в видимой области, по сравнению с оптическими спектрами излучения водородного пламени, инициированного платиновой проволокой и искровым разрядом ([28], рис.13 а) являются:

а) отсутствие системы эмиссионных полос в области 570 – 650 нм, отнесённых в [30] к H_2O*. Это может быть связано с тем обстоятельством, что в данной работе использовали оптическое окно из лейкосапфира, а не кварца, как в [28]. Лейкосапфир, в отличие от кварца, не содержит активные поверхностные OH-группы. Таким образом, возникновение полос воды в области 570 – 650 нм может быть обусловлено адсорболюминесценцией воды на кварце; на лейкосапфире такой процесс невозможен.

б) повышенная интенсивность полос воды в области 900 - 970 нм по сравнению с интенсивностями линий щелочных металлов.

Это указывает на возникновение дополнительного источника возбуждённых молекул H_2O. Ранее мы показали [31], что каталитическая активность поверхности палладия в реакции горения водорода выше, чем поверхности платины, а именно наряду с инициированием газового горения, имеет место быстрая каталитическая реакция окисления водорода на горячей поверхности Pd. Именно эта реакция может приводить к образованию дополнительного количества возбуждённых молекул воды.

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе.

Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%H_2 - воздух над металлическим Pd (70 ^{0}C, 1 атм) на ~ 200 ^{0}C меньше, чем над поверхностью Pt (260 ^{0}C, 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение смесей (H_2 на 30÷60% + 70÷40%CH_4)$_{\text{стехиом}}$ + воздух; Pt проволока того же размера не может зажечь эти смеси до 450 ^{0}C. Это означает, что Pd проволока более эффективная, чем Pt проволока.

Было показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на Pd проволоке не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Поэтому Pd более применим для водородных рекомбинаторов в АЭС, поскольку каталитические частицы не появляются в газовой фазе, как это имеет место при использовании Pt.

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса оценено как 3.5±1 ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования H_2 и O_2 на Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Установлено, что в присутствии лейкосапфира система эмиссионных полос H_2O* в области 570 – 650 нм отсутствует, дано возможное объясне-

ние этого явления. Предложено объяснение возникновения дополнительного источника возбуждённых молекул воды, излучающих в области 900-970 нм.

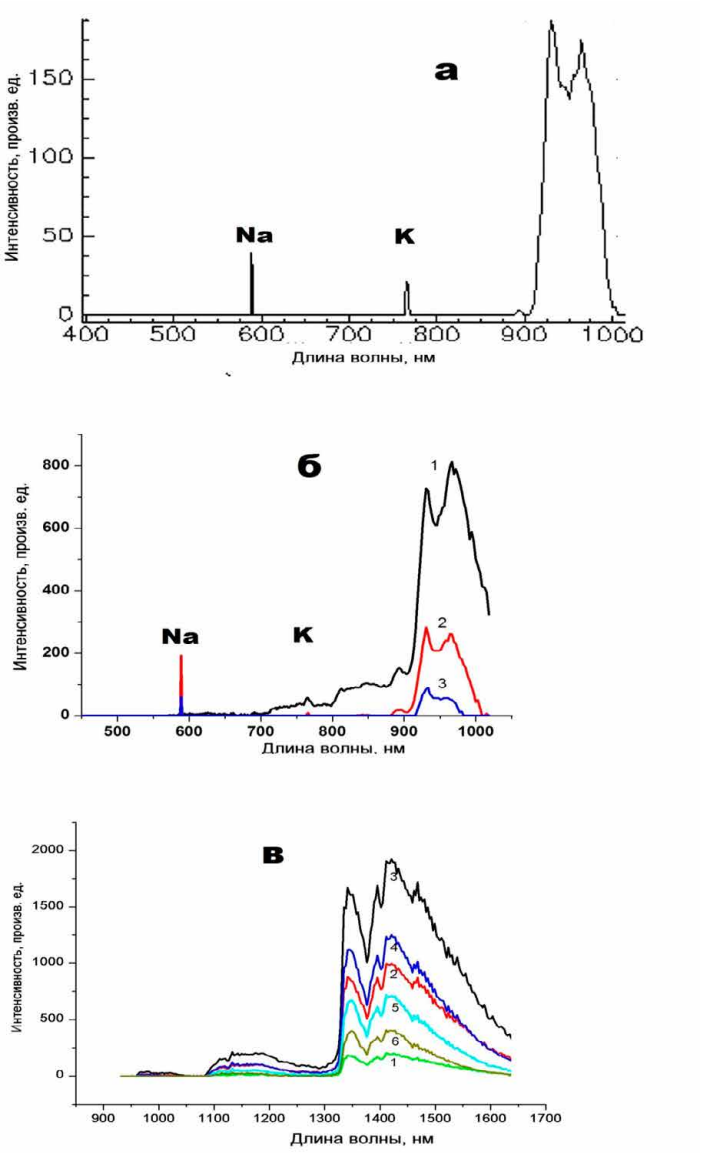


Рис.1.4. а) – Спектр излучения горения смеси 40%H_2 + воздух, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 30 кадров/с;
б) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси (80%H_2 + 20%CH_4) $_{стехиом}$ + воздух от времени, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 300 кадров/с;
в) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%H_2 + воздух от времени, гиперспектрометр БИК , 300 кадров/с. Спектры излучения горения смеси 40%H_2 + воздух в этой спектральной области качественно не отличаются.
С увеличением номера спектра время растёт.

§2. Воспламенение смесей водород - углеводород (C_1-C_6) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм

Смесевые топлива водород - углеводород привлекают внимание как альтернативные виды топлива для производства энергии по двум основным причинам. Первая причина относится к добавкам водорода к метану с целью улучшения характеристик, расширения диапазона использования и уменьшения выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных смесей в стационарных [32] и мобильных [33] системах. Вторая причина связана с перспективой использования водорода в топливных элементах и устройствах, использующих горение [34] при развитии водородной энергетики.

Очевидно, что использование горения заранее перемешанных смесей является одним из многообещающих методов выполнения строгих требований по ограничению нежелательной эмиссии NOx при производстве энергии в т.ч. в двигателях внутреннего сгорания [35, 36]. Уменьшение температуры горения, которое обеспечивается при использовании бедных смесей, может значительно уменьшить эмиссию NOx, однако требуются дополнительные исследования, чтобы решить вопросы, пряпятствующие широкому распространению этой технологии. Например, более низкие температуры горения заранее перемешанных смесей могут привести к подавлению реакций окисления, увеличению нежелательной эмиссии CO и ухудшению стабильности камер сгорания [37].

Природные газы, представляющие собой, прежде всего, метан, могут содержать от нескольких процентов до 18% других газов, в зависимости месторождения [33, 37]. Этими примесями являются обычно углеводороды C_2 и C_3 - этан и пропан. Изменения состава природного газа могут вызвать изменения в химии его горения и эмиссии NOx.

Каталитическое воспламенение может проявить свои главные преимущества при использовании бедных горючим топлив [38], поскольку с использованием катализатора можно инициировать горение более бедных смесей, чем обычной свечой зажигания. При этом нет никаких эффектов тушения при электрическом пробое, как при использовании электродов свечи зажигания, источник воспламенения можно поместить в произвольном месте в камере сгорания. Для каталитического воспламенения не требуются электроды и система поджига, следовательно, эрозия электродов не может иметь места, поэтому время функционирования каталитической системы воспламенения будет значительно больше, чем для устройства, использующего свечу зажигания.

Существует необходимость в разработке катализаторов, которые обеспечивают окисление при низких температурах (< 300 ^{0}C), для нового поколения высокоэффективных двигателей внутреннего сгорания [39]. Проблемы стабильности катализаторов были исследованы, например, в работе [40]. Палладиевый катализатор на основе оксида алюминия нестабилен при конверсии метана. Добавление платины к этим катализаторам обеспечивает значительно более высокую стабильность. С другой стороны, Pd-Pt катализаторы обратимо отравляются парами воды, т.е после удаления воды их активность восстанавливается. При этом снижение активности Pd/Al_2O_3

не наблюдается для всех топлив, в результате горения которых образуются пары воды. Водород весьма стабильно окисляется на Pd/Al_2O_3. При этом степень конверсии этана немного уменьшается со временем, но не в такой степени, которая наблюдается при конверсии метана.

Благородные металлы Pt и Pd влияют на воспламеняемость топлив на основе метана и водорода по-разному. Было показано, что температура воспламенения смеси 40%H_2 - воздух на палладии (70 ^{0}C, 1 атм) на ~ 200 ^{0}C меньше, чем на поверхности Pt (260 ^{0}C, 1 атм) [31, 41]. Кроме того, Pd зажигает стехиометрические смеси (30÷60%H_2 + 70÷40%CH_4) + воздух ($\theta = 1$, θ является долей топлива в смеси с воздухом: $\theta H_2 + 0.5\ (O_2 + 3.76N_2)$); металлическая Pt не зажигает эти смеси до 450 ^{0}C, т.е. металлический палладий более эффективен, чем Pt. Было также показано, что ячеистая структура фронта пламени при воспламенении на поверхности палладия не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt. Таким образом палладий представляется более подходящим для использования в водородных рекомбинаторах на АЭС, потому что каталитические частицы как центры воспламенения, возникающие при термическом разложении лабильного оксида (PtO_2), не могут появиться в газовой фазе [42].

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса воспламенения водородо-воздушных смесей над поверхностью металлического палладия оценено как 3.5±1 ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции окисления водорода, наблюдаемой над поверхностью палладия при низких давлениях [31]. Очевидно, что протекание этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Параграф посвящен установлению особенностей горения топлиив, содержащих смеси водород - углеводород (C_1 - C_6, а именно, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}) с $\theta = 0.6 \div 1.2$ над поверхностью палладия при общем давлении 1÷2 атм. Целью настоящего параграфа было как установление особенностей распространения фронта пламени в смесях так и температурной зависимости предела воспламенения над поверхностью палладия.

Методика эксперимента

Эксперименты были выполнены с газовыми смесями 30% углеводород (C_1 - C_6) + 70%H_2 + воздух при $\theta = 0.6 \div 1.2$, и давлении 1÷2 атм. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 14, снабжённый оптическим сапфировым окном в одном из торцов (Рис.2.5).

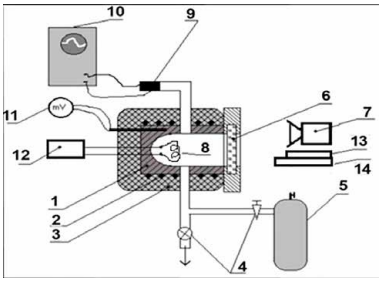


Рис.2.5. Схема экспериментальной установки: 1– реактор из нержавеющей стали, 2 - электронагреватель, 3 - тепловая изоляция, 4 - клапаны, 5 – буферный объем высокого давления, 6 - оптическое окно, 7 – цифровая кинокамера, 8 – палладиевая спираль, 9 - манометр, 10 - система регистрации, 11 - цифровой милливольтметр, 12 - мост Уитстона, 13 – гиперспектрометр 400-1000 нм, 14 – гиперспектрометр 1000-1700 нм.

Точность измерения температуры составляла 0.3K. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 600 c^{-1}). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем проводили его покадровую обработку [42]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли исследуемой газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Предел воспламенения определяли как среднее из двух близких температур при данном давлении; при более высокой температуре воспламенение происходило, при более низком воспламенение отсутствовало. Для быстрого открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Использовали емкостной датчик давления для регистрации давления при напуске и горении газа. В реактор помещали палладиевую спираль из проволоки 80 мм длиной и 0.3 мм в диаметре. Эту спираль использовали как для инициирования воспламенения горючей смеси так и для оценки величины разогрева проволоки как плеча мостовой схемы. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.01 Торр; после каждого воспламенения откачку реактора осуществляли в течение 1.5 часов для удаления бóльшей части паров воды. Общее давление в реакторе регистрировали вакуумметром, давление в буферном объеме контролировали образцовым манометром. Использовали химически чистые газы и Pd 99,85%.

Результаты и обсуждение

Типичные последовательности кадров видеосъёмки пространственного развития воспламенения, инициированного палладиевой проволокой и распространения пламени предварительно подготовленных смесей 30%CH_4 +70%H_2+воздух и 30%C_2H_6 +70%H_2+воздух при $\theta = 0.6 \div 0.9$, и давлении 1,75 атм представлены на Рис.2.6 а, б. Точно так же, как в случае Pt [31, 41, 42], палладиевая проволока раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности металлического палладия. Как видно из рисунка, в бедных смесях наблюдается ячеистая структура фронта пламени: термодиффузионная неустойчивость бедного топливом пламени приводит к возникновению ячеистых структур [43, 44].

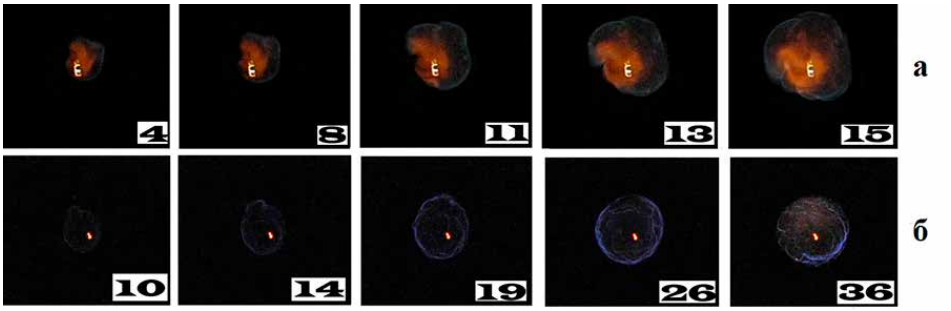


Рис.2.6 а) Скоростная регистрация инициирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смесях а) 70%CH_4% +30%H_2+воздух, $\varphi = 0.7$, P = 1,75 атм, 270 ^{0}C, 600 s^{-1}; б) 30%C_2H_6 +70%H_2+воздух, $\theta = 0.6$, P = 1,75 атм, 390 ^{0}C, 300 c^{-1}. Числа на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения.

На Рис.2.7 приведены результаты одновременной регистрации изменения давления и изменения сопротивления палладиевой проволоки (пропорционального саморазогреву) во время воспламенения при P = 1,75 атм смесей а) 30%C_2H_6 +70%H_2+воздух, θ = 0.6, 39 ^{0}C и б) 30%C_6H_{14} + 70%H_2 + воздух, θ = 1.2, 36 ^{0}C. Поскольку Pd фольга нагревается неоднородно [42], то зависимость сопротивления от времени, которая представляет относительную температуру, несколько "запаздывает" по сравнению с киносъёмкой. Излом на этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Очевидно, значение температуры, измеренное с помощью палладиевого сопротивления, является нижней границей истинной температуры центра воспламенения, который инициирует горение газа, поскольку требуется определенное время, чтобы нагреть палладиевую спираль целиком.

Пунктирная кривая на Рис.2.7 показывает изменение в сопротивлении палладиевой спирали в при напуске в реактор смеси 30% + 70%H_2 + воздух. Таким образом, первый максимум в зависимости сопротивления от времени при горении относится не к процессу воспламенения, а к взаимодействию водорода с поверхностью палладия.

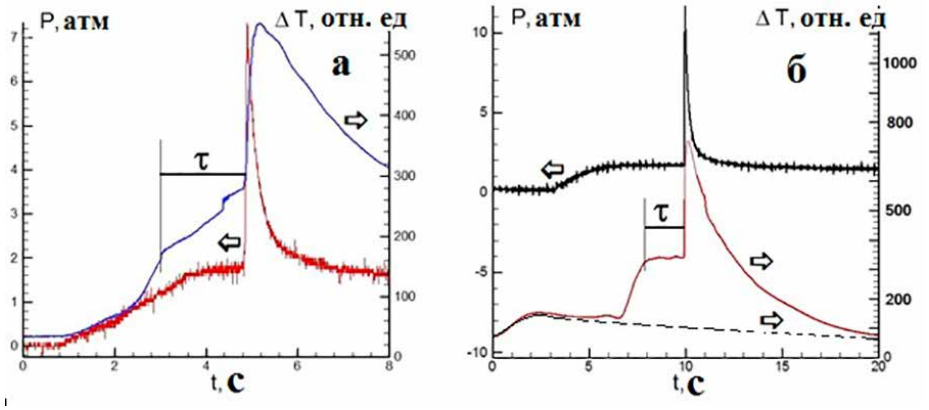


Рис.2.7 Одновременная регистрация изменения давления и сопротивления палладиевой спирали во время воспламенения
а) 30%C_2H_6 +70%H_2+воздух, θ = 0.6, P = 1.75 атм, 39 ^{0}C
б) 30%C_6H_{14} +70%H_2+ воздух, θ = 1.2, P = 1.75 атм, 36 ^{0}C. Задержка воспламенения τ обозначена на рисунке. Пунктирная кривая на Рис.2.7б - изменение сопротивления палладиевой спирали при напуске в реактор смеси 30% Ar +70%H_2+воздух до 1.75 атм.

Как видно из Рис.2.7, общее давление в реакторе достигает 1.75 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа в случаях а) и б). Период задержки воспламенения τ для смеси 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух составляет ~ 2 с; τ составляет 8 с при 24 ^{0}C и P = 1 атм. Таким образом, горение этого топлива может быть инициировано поверхностью палладия при комнатной температуре, без внешнего физического стимулирования. При этом смесь 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух с θ=0.6 имеет наиболее низкую температуру предела воспламенения: 24 ^{0} C при 1 атм.

Было показано, что смеси 30%CH_4 + 70%H_2 + воздух и 30%C_3H_8 + 70%H_2 + воздух обнаруживают два значения температурного предела воспламенения. Более высокое значение может быть достигнуто с подходом по температуре “снизу”, более низкое достигается при обработке реактора воспламенениями. Сказанное иллюстрируют зависимости воспламеняемости смесей 70%CH_4 + 30%H_2+ воздух (рис. 8а) и 30%C_3H_8 + 70%H_2 + воздух (Рис.2.8б) от количества последовательных воспламенений при P = 1.75 атм.

Как видно из рисунка, температура воспламенения в «свежем» реакторе (подход снизу: прежде воспламенений в реакторе не было) составляет ~ 315 ^{0}C при θ=0.9. При этой температуре смеси с θ < 0.9 при том же давлении в «свежем» реакторе не воспламеняются. Однако во время обработки воспламенениями, температура предела воспламенения заметно уменьшается и составляет 274 ^{0}C при θ = 0.7 после 7 воспламенений. Было показано, что процесс обратим: после обработки реактора кислородом (1 атм O_2 в течение 2 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~ 315 ^{0}C. Подобные зависимости наблюдались также в случае воспламенений смеси 30%C_3H_8 + 70%H_2 + воздух (Рис.2.8б).

Температура предела воспламенения в «свежем» реакторе составляет ~ 108 ^{0}C при θ=1. Во время последующих воспламенений того же соединения температура предела воспламенения уменьшается и составляет 30 ^{0}C после 7 воспламенений. Процесс также обратим: после обработки реактора кислородом (1 атм O_2 в течение 2 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~ 108 ^{0}C.

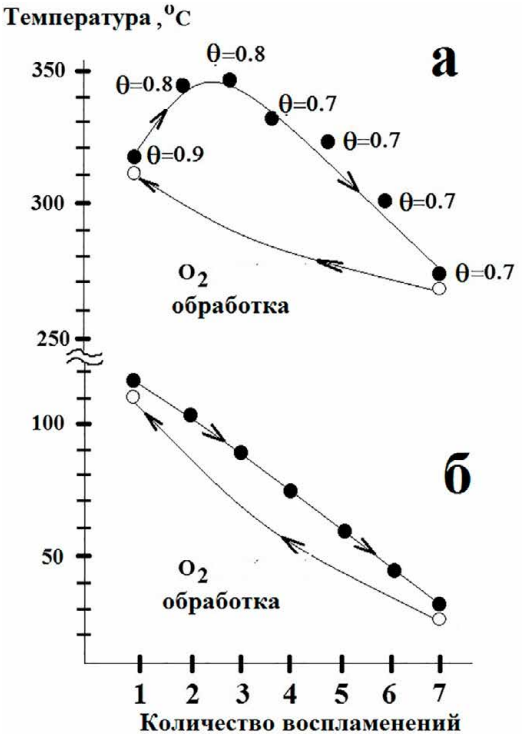


Рис.2.8. Зависимость воспламеняемости смесей а) 30%CH_4 +70%H_2+воздух,
б) 30%C_3H_8 +70%H_2+воздух θ =1, от количества последовательных воспламенений. P = 1.75 атм. Заполненные кружки – воспламенение, пустые кружки – воспламенения нет.

Таким образом, наблюдаемое явление представляет собой гистерезис; его причиной могут являться обратимые изменения поверхности палладия и, следовательно, активности катализатора.

Отметим, что обратимые изменения поверхности палладия наблюдаются только для топлив H_2 - метан и H_2 –пропан; для других исследованных смесей эффект гистерезиса отсутствует. Это означает, что предел воспламенения над палладием определеяется также особенностями кинетического механизма окисления углеводорода. Температуры на пределе воспламенения для этих смесей при общем давлении 1,75 атм представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Пределы воспламенения для смесей 70%H_2 + 30% (C_2, C_4-C_6) при 1,75 атм

Горючее	30%C_2H_6 +70%H_2 θ = 0.6	30%C_4H_{10} +70%H_2 θ = 1.1	30%C_5H_{12} +70%H_2 θ = 1.2	30%C_6H_{14} +70%H_2 θ = 1.2
Температура на пределе воспламенения, ^{0}C	20	28	24	36

Для оценки эффективной энергии активации брутто-реакции для смесей, которые не проявляют особенностей, связанных с обратимыми изменениями активности катализатора, были получены температурные зависимости периодов задержки воспламенения. Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса для воспламенения смесей 30% (C_2H_6, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}) + 70%H_2 + воздух представлены на Рис.2.9.

Как видно из Рис.2.9, эти зависимости могут быть аппроксимированы прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета программ Statistica 9 (Statsoft). Полученное из Рис.2.9 экспериментальное значение эффективной энергии активации брутто-процессов составляет E = 2.4±1 ккал/моль, которое характерно для поверхностного процесса [25].

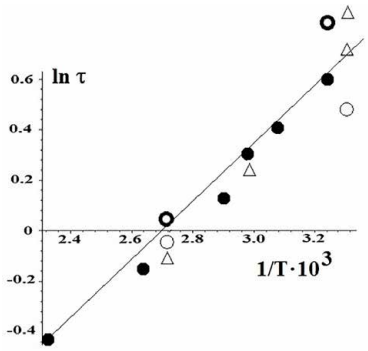


Рис.2.9. Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса при P=1.75.
Сплошные кружки - 30%C_2H_6 +70%H_2+воздух, θ = 0.6;
Пустые кружки - 30%C_4H_{10} +70%H_2+ воздух, θ = 1.1;
Треугольники - 30%C_5H_{12} +70%H_2+ воздух, θ = 1.2.

Это значение очень близко к полученному в предыдущем параграфе из зависимости содержания H_2 в смесях H_2 – воздух и $H_2 + CH_4$ + воздух от температуры (3.5±1 ккал/моль). Отсюда можно прийти к заключению, что температурная зависимость для смесей 30% (C_2, C_4, C_5, C_6) + 70%H_2 + воздух определяется только содержанием H_2 в смеси, как это показано для смеси H_2 – воздух и H_2 – CH_4 – воздух в [41]. Это может означать, что полученные оценки эффективной энергии активации относятся к одному и тому же процессу, вероятно, реакции разветвления [41]. Это означает, что реакция разветветвления имеет гетерогенную природу. Кроме того, самая низкая температура предела воспламенения смеси водород – воздух на поверхности палладия составляет ~ 70^0 C для смеси 40% H_2 + 60% воздух. Поскольку температура предела воспламенения для смесей 70% водород + 30% углеводород (C_2-C_6) + воздух на ~ 40^0 ниже (см. Таблицу 1), то это указывает на важную роль реакций с участием молекул углеводорода на поверхности палладия.

На Рис.2.10 приведены результаты покадровой обработки киносъёмки инициированного Pd воспламенения смеси 70%H_2 + 30% C_3H_8 + воздух (θ = 1, P_0 = 1.73 атм). Из Рис.2.10 видно, что при инициировании Pd проволокой до касания пламенем стенок реактора (кадры 10 – 19) происходит пространственно неоднородное горение горючей смеси, затем при касании пламенем задней стенки реактора (которая находится ближе к Pd спирали), происходит резкое возрастание интенсивности горения (кадры 23-26). Видно, что после завершения процесса горения в объёме продолжается догорание горючей смеси на палладиевой спирали.

Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На Рис.2.11 а, б ,в приведены оптические и ИК спектры излучения смеси 60%H_2 + 40%C_3H_8 + воздух (θ = 1), зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна. Это приблизительно соответствует красной линии на Рис.1.1а.

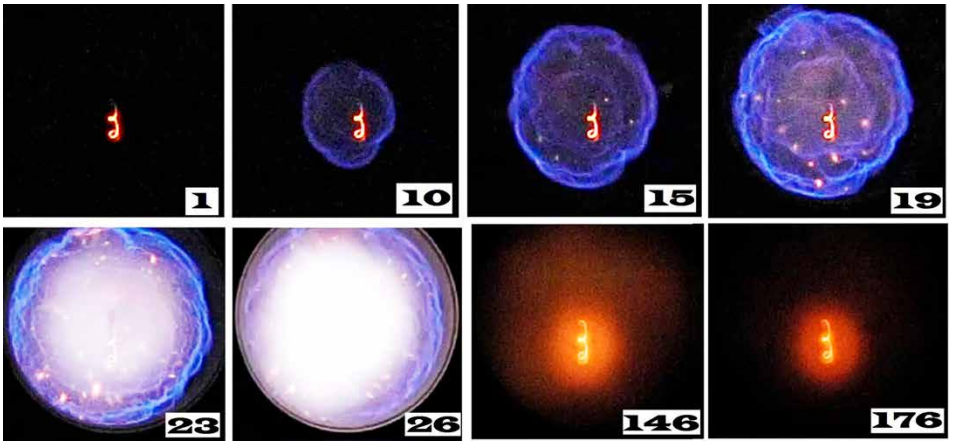


Рис.2.10. Скоростная регистрация процесса инициирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смеси 70%C_3H_8% +30%H_2+воздух, θ = 1, P = 1,75 атм, 35 ^{0}C, 600 c^{-1}. Цифры на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения.

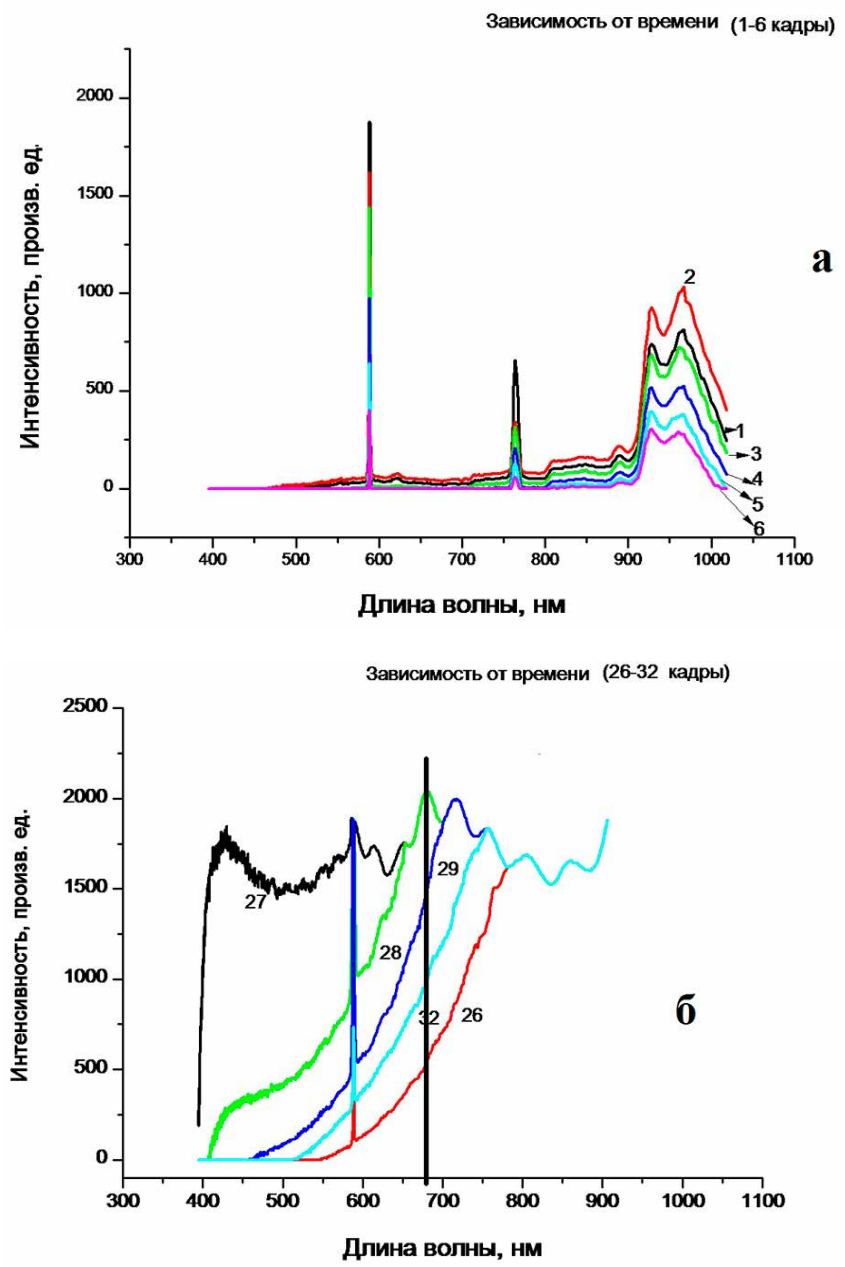


Рис.2.11. а) Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%H_2 + 40%C_3H_8 + воздух (θ=1, P_0 = 1.9 атм), гиперспектрометр ВИД-ИК3, 70 кадров/с;
б) Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%H_2 + 40%C_3H_8 + воздух от времени (θ=1, P_0 = 1.9 атм), гиперспектрометр ВИД-ИК3, синяя область спектра, 70 кадров/с, чёрная вертикальная линия ограничивает область искажений спектра, находящуюся справа и связанную с резким увеличением чувствительности прибора;
в) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%H_2 + воздух от времени, гиперспектрометр БИК, 300 кадров/с. С увеличением номера спектра время растёт.

В спектре Рис.2.11а наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламёнам [24] и полосы паров воды полосы паров воды в интервале 900- 970 нм [27, 28]. В ИК спектре наблюдаются широкие полосы воды между λ= 1300 нм и 1600 нм. Около 1400 нм регистрируется относительно узкая полоса радикала OH* [29] (Рис.2.11в). Ставилась задача установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц CH (431 нм [24],) и 590 нм для линии атомов Na, чтобы установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц и саморазогрева, поскольку излучение атомов Na вызвано их термическим возбуждением [24], которое осуществляется при температуре пламени не ниже 1200 ^{0}C [45]. Из рис. 11б видно, что в начале процесса (спектр 25) регистрируется синее свечение CH (спектральная полоса 431 нм не разрешена из-за столкновительного уширения при начальном давлении 1.9 атм [24]), максимум линии Na регистрируется заметно позже (спектр 27).

Обратим внимание на тот факт, что наблюдаемое разнесение излучения CH и Na во времени согласуется с результатами, полученными в [46] при прохождении метано-воздушного пламени через малое отверстие в плоском препятствии, т.е. при турбулизации газового потока. Из Рис.2.11 (соответствующего Fig.5 из [46]) видно, что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов CH, радикалы C_2 в регистрируемых количествах наблюдаются только после первого препятствия. При регистрации излучения распространяющегося пламени с использованием стеклянных светофильтров в области длин волн 435 нм, 520 нм и 590 нм отчётливо видно, что как радикалы C_2 в регистрируемых количествах, так и основное тепловыделение в процессе свечение Na наблюдаются после первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Укажем, что ранее [47] нами было экспериментально и теоретически установлено, что при касании пламенем смеси метан-воздух торца цилиндрического реактора имеет место турбулизация фронта горения, вызванная возникновением гидродиинамической неустойчивости. Таким, образом, наблюдаемое в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивсти пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Этот результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве “холодное” и “горячее” пламёна в одном эксперименте.

Укажем на повышенную интенсивность полос воды в области 900 - 970 нм по сравнению с интенсивностями линий щелочных металлов, при этом согласно Рис.2.11а, полосы воды наблюдаются при завершении процесса горения, когда линия натрия уже практически не наблюдается в спектре (Рис.2.11а, спектр 5). Как указано в предыдущем параграфе, это излучение может быть связано с каталитической реакцией окисления недогоревших водорода и, возможно, пропана на горячей поверхности Pd.

Резюмируем результаты, полученные в этом параграфе.

Экспериментально показано, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при P=1.75 атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух (θ=0.9, T=317 °C) и 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1, T=106 °C) заметно понижается после последующих воспламенений до T=270 °C для H_2 – CH_4 - воздух и до T = 32 ^{0}C для смеси H_2 – C_3H_8 - воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C_2, C_4, C_5, C_6) + 70%H_2 + воздух (θ=0.6, 1.1, 1.2, 1.2, соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет 25÷35 °C при P=1.75; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух (θ=0.6) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 ^{0}C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет ~ 2.4 ± 1 ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие 30% углеводород + 70% H_2 при 1÷2 атм при начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

§3. Воспламенение смесей водород-кислород и водород-метан-кислород нагретыми проволочками при низком давлении

Водород представляет собой возобновляемый источник энергии для будущего, продукты горения которого не загрязняют окружающую среду. Однако перед широким использованием водорода должны быть решены вопросы взрывобезопасности производства, транспортировки и хранения водорода. Одной из набольших опасностей является случайное воспламенение, поскольку водород имеет намного более широкие пределы воспламеняемости, чем обычные топлива [48].

Анализируя риск случайного воспламенения в случае неконтролируемой утечки водорода, как это может произойти во время столкновения транспортных средств или поломки трубопровода, можно уверенно назвать наиболее вероятный источник воспламенения - горячую поверхность. Поэтому важно иметь возможность предсказать и таким образом предотвратить ситуацию, при которой может произойти воспламенение, когда легковоспламеняющаяся смесь контактирует с горячей поверхностью.

Использование водорода как топлива требует способности предсказуемо осуществить его воспламенение. Проблема с заправкой двигателей искрового воспламенения водородом состоит в том, что смесь водород -воздух, входящая в камеру сгорания, способна воспламениться сразу при контакте с горячей поверхностью, например, впускного клапана. В дизельных двигателях с прямым впрыском топлива проблема предварительного воспламенения не возникает. Однако водород трудно воспламенить при сжатии, требуется дополнительное устройство, например, запальная свеча и дополнительное воспламенение помогают, обычно запальная свеча [49]. Поэтому дизайн искрового воспламенения так и дизельных двигателей должен быть основан на анализе информации о воспламенении горячей поверхностью.

Много экспериментальных работ [50] посвящены исследованию воспламенения водорода горячей поверхностью. Большинство измерений было осуществлено для газовых смесей при атмосферном давлении. Измерения температуры поверхности, требуемой для инициирования воспламенения водорода (T_{ign}) в воздухе или кислороде при 1 атм, как правило, находились в интервале от 640 ^{0}C [48] к 930 ^{0}C [51]. Величина T_{ign} ~ 70 ^{0}C наблюдалась для смеси 40% водород -60% воздух над поверхностью палладия, т.е. при значительном каталитическом эффекте [52, 53, см. § 1]. Кроме того, в некоторых работах зависимость T_{ign} от содержания H_2 практически отсутствует [50, 54], но в других работах, например, [55] эта зависимость наблюдается.

Мы ранее показали, что T_{ign} при 40 Торр на нагретой палладиевой фольге на ~ 100^0 ниже, чем на нагретой платиновой фольге [31]. Для теплового воспламенения было найдено, что при давлениях до 180 Торр при 288 ^{0}C каталитическая активность поверхности палладия выше, чем поверхности Pt [31]. Мы показали в [41], что зависимость T_{ign} от содержания водорода для смесей H_2 – CH_4 – воздух на реакторной температуре определена только содержанием H_2 в смеси; таким образом зависимость T_{ign} от [H_2] существует. Широкий интервал измеренных значений также показывает, что температура горячей поверхности, требуемая для воспламенения, не является только свойством газа, но также зависит от ряда факторов, таких как состав смеси

и давление, природа и состояние поверхности, определяемое предысторией поверхности, и т.д.

Этот параграф посвящен установлению закономерностей воспламенения смесей водород – кислород и водород - метана - кислород при низких давлениях нагретыми проволоками Pd, Pt, нихрома и кантала (фехраля), с целью обнаружения зависимости температуры воспламенения от концентрации топлива и оценки вклада каталитических свойств использованных материалов.

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями $2H_2+O_2$, $(20\%H_2 + 80\%CH_4)_{стех} + O_2$, $(40\%H_2 + 60\%CH_4)_{стех} + O_2$, $(50\%H_2 + 50\%CH_4)_{стех} + O_2$, $(60\%H_2 + 40\%CH_4)_{стех} + O_2$, $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{стех} + O_2$. В ряде экспериментов CH_4 заменяли на азот N_2. Реактор представлял собой кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, снабжённый сменным окном CsI на образующей цилиндра, входными отверстиями для напуска газа, откачки и электродов, на которых располагали поджигающую проволочку (Рис.3.12). Кварцевый реактор использовали для изучения инициированного воспламенения, которое было обеспечено посредством нагревания полированных проволок Pd, Pt, нихрома и кантала (0.3 мм в диаметре и 80 мм длиной). Оптическое окно CsI (40 мм в диаметре и 5 мм толщиной) выдерживает только 5-6 воспламенений при начальном давлении 40 Торр, после этого его меняли на новое. Инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности 8 – 14 μm) использовали для определения T_{ign} проволочек во время воспламенения. Видеозапись включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл хранили в памяти компьютера, выполняли его покадровую обработку. Откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Проволочки быстро нагревали, чтобы инициировать воспламенение газовой смеси. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-2} Торр. Общее давление в реакторе контролировали вакуумметром ВИТ-2, давление в буферном объеме регистрировали образцовым манометром. Использовали химически чистые газы, 99,99% Pt и 99.85% Pd, коммерческие нихром и кантал.

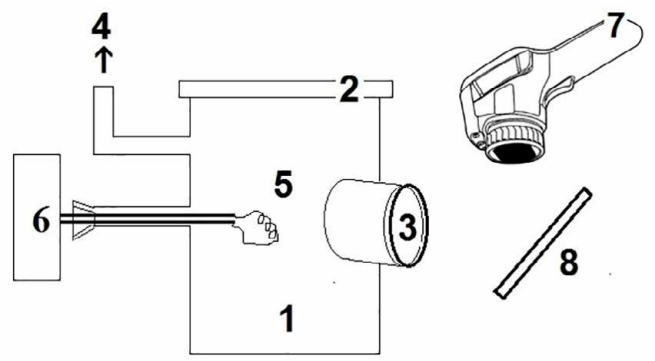


Рис.3.12. Экспериментальная установка для исследования инициированного воспламенения. 1 - кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, 2-кварцевая вакуумная крышка, 3 - окно CsI, 4 – к насосу, 5 - Pt или Pd спираль, 6 –нагреватель, 7 – ИК камера Flir 60, 8 – поворотное зеркало.

Были измерены температуры воспламенения исследуемых смесей нагретыми проволочками. Предварительно было показано, что замена метана на азот не оказывает значимого влияния на величину T_{ign} в согласии с [41]. Типичные результаты ИК видеосъёмки при общем начальном давлении 40 Торр представлены на Рис.3.13. Индикация температуры камерой Flir 60 несколько отстаёт во времени из-за инерционности датчика температуры; поэтому максимальная температура T_{exp} = 306 °C (показана в левом верхнем углу каждого кадра) на 3-м и 4-м кадрах Рис.3.13 соответствует температуре проволочки немедленно перед воспламенением. Температура на 5-м кадре (T_{exp} = 380 °C) соответствует температуре проволочки, нагретой пламенем. Это значение температуры занижено, поскольку воспламенение протекает быстро, однако температуру в пероде задержки воспламенения можно измерять точно и воспроизводимо. Коэффициент излучения, установленный на приборе, в этих экспериментах был 0.95 (близкий к абсолютно черному телу).

Рекомендуемым коэффициентом излучения в диапазоне 8-14 мм для полированной палладиевой проволоки является ε ~ 0.07 (http://www.zaoeuromix.ru/) и ε ~ 0.07–0.1 (http://www.thermalinfo.ru/) для Pt проволоки. Было принято значение ε ~ 0.1 для Pt и Pd проволок, ε ~ 0.1 для кантала и ε ~ 0.15 для нихромовой проволоки (http://www.thermalinfo.ru/).

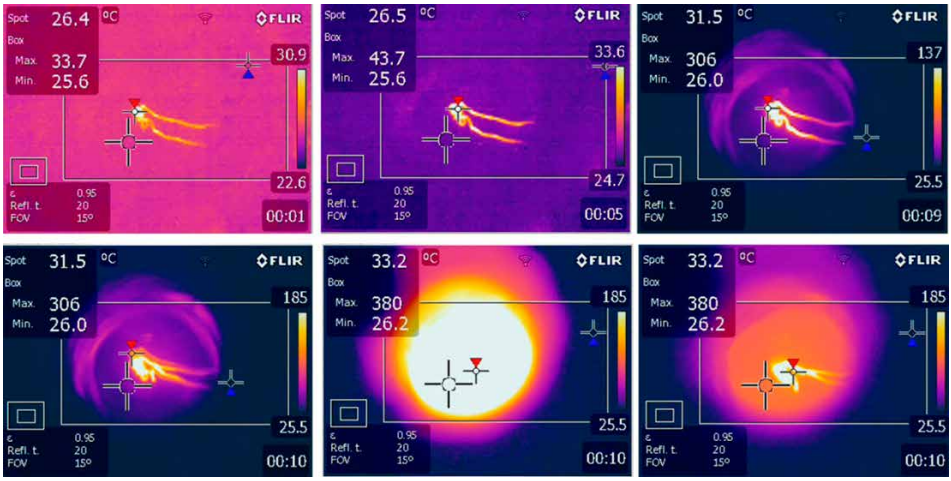


Рис.3.13. ИК - киносъёмка инициированного воспламенения на нагретой Pd проволочке. 60 кадров/с, T_0 = 20 ^{0}C. Смесь (60%H_2 - 40% метан) $_{стех}$ – кислород. P_0 = 40 Торр. Время в с дано снизу справа на каждом кадре. Красный треугольник показывает максимальную температуру в прямоугольнике, синий треугольник показывает минимальную температуру в прямоугольнике, крест указывает на температуру в точке. Коэффициент излучения установлен равным 0.95 (нижний левый угол кадра).

Фактическая температура воспламенения на проволочке непосредственно перед взрывом при 40 Торр может быть оценена из закона Стефана-Больцмана: $0.95T^4_{exp} \approx \varepsilon\, 0.07T^4_{ign}$.

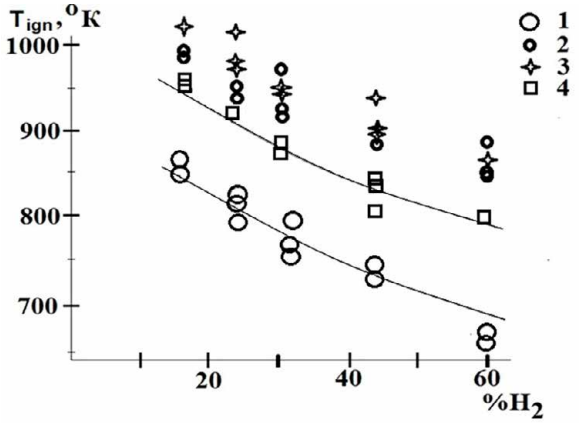


Рис.3.14. Экспериментальные зависимости T_{ign} на проволочках от содержания H_2 в смеси, 1 – Pd, 2 – Pt, 3 – нихром. 4 – кантал, 5 – крестики – вычисления с величинами $k_{0cat} = 4.10^{12}$ exp (-3500/T) см^3/ (моль.с) для инициирования нагретой поверхностью Pd (нижняя кривая), и $k_{0cat} = 2.10^{15}$exp (-5000/T) см^3/ (моль.с) для Pt (верхняя кривая).

Результаты приведены на Рис.3.14. Как видно из Рисунка, зависимость T_{ign} от [H_2] имеет место; Pd показывает самую высокую каталитическую активность (значения T_{ign} являются наиболее низкими) в соответствии с [31]. Цель численного расчёта состояла в том, чтобы установить предельные условия воспламенения по температуре при температуре стенки 300 K в зависимости от содержания H_2 в горючей смеси. Модель отражает экспериментальный факт, заключающийся в том, что на начальных стадиях процесса горения развитие первичного очага разогрева приводит к распространению фронта пламени [42] со скоростью U.

Была также учтена поверхностная реакция инициирования цепи (генерация активных центров горения), а также особенности механизма разветвленно-цепного окисления водорода. Редуцированный кинетический механизм окисления водорода в районе верхнего предела воспламенения может быть представлен следующим образом

$H_2 + O_2 \rightarrow 2\ OH$	(0)	$k_0 = 1.92.10^{14}$exp(-21890/T) см^3/(моль.с)
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	(1)	$k_1 = 4.63.10^{12}$exp(-2100/T) см^3/(моль.с)
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	(2)	$k_2 = 1.99.10^{14}$exp(-8460/T) см^3/(моль.с)
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	(3)	$k_3 = 1.88.10^{14}$exp(-6897/T) см^3/(моль.с
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	(4)	$k_4 = 6.47.10^{15}$(T/298)-0.8 см^6/(моль^2.с)
$H + HO_2 \rightarrow 2\ OH$	(5)	$k_5 = 1.69.1014$exp(-440/T) см^3/(моль.с)
$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	(6)	$k_6 = 3.10^{13}$exp(-14400/T) см^3/(моль.с)
$OH + O \rightarrow H + O_2$	(7)	$k_7 = 9.29.10^{12}$ см^3/(моль.с)
$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	(8)	$k_8 = 3.25.10^{13}$ см^3/(моль.с)
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	(9)	$k_9 = 2.89.10^{13}$exp(250/T) см^3/(моль.с)
$2\ HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(10)	$k_{10} = 2.10^{12}$ см^3/(моль.с)
$H_2O_2 + M \rightarrow 2\ OH + M$	(11)	$k_{11} = 1.3.10^{17}$ exp(-22750/T) см^6/(моль^2.с)

$H + H + M \rightarrow H_2 + M$ (12) $k_{12} = 2.2.10^{15}$ см^6/(моль^2.с)

Была исследована двухмерная плоская задача. Характерные масштабы процесса были выбраны следующим образом: $t_0 = 1/(k_1^0 [H_2]_0)$, $x_0 = (D_3/ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, $U_0 = x_0/t_0 = (D_3 k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$ (масштабы времени, длины и скорости соответственно, D_3 – коэффициент диффузии H_2). Определим безразмерные переменные и параметры $\tau = t/t_0$, $\xi = x/x_0$, $\eta = y/y_0$, $\varpi = U/U_0$, Y_i = [концентрация of i-го компонента]/ [H_2]$_0$, $\delta_i = D_i/D_3$ (D_i – коэффициент диффузии i-го компонента). Скорость и координаты распространяющегося фронта пламени определяли через D_3: $\varpi = U/(D_3 k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, $\xi = x/(D_3/ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, $\eta = y/(D_3/ k_1^0[H_2]_0)^{1/2}$, здесь U, x и y - соответствующие размерные величины, k_1^0 – предэкспоненциальный фактор реакции (1). Коэффициенты диффузии (D_i/D_3, i=0-6) δ_0, δ_1, δ_2, δ_3 =1, δ_4, δ_5, δ_6 в водородо-кислородной смеси относятся к OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2 соответственно. Система уравнений для приведённого выше механизма реакции принимает форму (m, n = 0÷6 относятся к реагирующим частицам OH, O, H, H_2, O_2, HO_2, H_2O_2 соответственно):

$$\partial Y_i/\partial\tau = \delta_i (\partial^2 Y_i/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_i/\partial\eta^2) + \sum_{m\neq i,n} k_n Y_m Y_n - \sum_{m=i,n} k_n Y_m Y_n$$

$$\partial T/\partial\tau = \delta_7 (\partial^2 T/\partial\xi^2 + \partial^2 T/\partial\eta^2) + 1/(C_p\rho)\sum_{m,n} Q_n k_n Y_m Y_n \qquad (I)$$

Скорость тепловыделения в звене реакционной цепи [42] задаётся последним уравнением системы (I). Здесь Ср – средняя удельная теплоемкость при постоянном давлении, $\delta_7 \approx \delta_3$ - температуропроводность для околостехиометрических смесей и $\delta_7 \approx \delta_4$ для бедных смесей [42], T – температура (K), ρ -плотность смеси г/см^3, взятая из [56]. Удельные теплоемкости Q_i и коэффициенты диффузии были взяты из [42]. f - мольная доля начального компонента.

Уравнение реакция – диффузия для атомов O как пример приведено ниже:

$$\partial Y_1/\partial\tau = \delta_1 (\partial^2 Y_1/\partial\xi^2 + \partial^2 Y_1/\partial\eta^2) + k_2 Y_2 Y_4 - k_3 Y_1 Y_3 - k_7 Y_0 Y_1 - k_8 Y_1 Y_5$$

Решения системы (I) удовлетворяют следующим граничным условиям для распространения пламени справа налево (L - безразмерное расстояние между осью реактора и стенкой реактора, на оси заданы условия симметрии):

$Y_i(\xi,\eta) \rightarrow 0$ (i≠3,4), $T(\xi,\eta) \rightarrow 300K$, $x \rightarrow \pm\infty$ $Y_3(\xi,\eta) \rightarrow f_{H2}$, $Y_4(\xi,\eta) \rightarrow f_{O2}$,

$\xi \rightarrow -\infty$; $\partial Y_3(\xi,\eta)/\partial\eta \rightarrow 0$, $\partial Y_4(\xi,\eta)/\partial\eta \rightarrow 0$, $x \rightarrow +\infty$

$(\partial Y_i(\xi,\eta)/\partial\eta)_L = 0$; $T(\xi,L) = 300^0$ K

При решении системы (I) начальные фронты исходных компонентов Y_3 [H_2] и Y_4 [O_2] по координате нулевой момент времени определяли согласно составу смеси. Для численного решения использовалась конеч-

но-разностная аппроксимация системы (I) на равномерной сетке декартовых координат. Двухшаговая неявная схема обеспечивала второй порядок аппроксимации системы (I) по пространственной и временной переменным [57]. Распределение исходных компонентов в сечениях, параллельных центральной плоскости канала, аппроксимировали следующим образом $Y_3 = ½ -1/\pi$ (arctg(ξ+η)), $Y_4 = ½ -1/\pi$ (arctg(ξ+η)), начальный фронт температуры был определен как $T = T_{ign} \exp((\xi+\eta)^2/50)$ [42], где T_{ign} - априорная (пробная) оценка. Эти начальные фронты соответствуют по существу инициированию распространения пламени внешним источником. Выбранный фронт температуры не имел влияния на значения стационарной скорости распространения пламени. В расчетах использовали 500 точек разбиения по координате x и 70÷350 точек разбиения по координате η. Аппроксимация оператора Лапласа осуществлялась по схеме "крест". Также с точностью второго порядка аппроксимировали граничные условия на стенке и плоскости симметрии реактора, при этом частные производные по времени аппроксимировали односторонними разностями, обеспечивающими точность первого порядка. В расчетах использовали такие величины шагов по пространственной и временной координатам, которые не изменяли решение исходной задачи при дальнейшем уменьшении шага. Интегрирование выполнялось по явной схеме с использованием процедуры “предиктор-корректор”. Изменение распределения концентраций и температуры изображалось на экране дисплея, что позволяло контролировать расчетные параметры в течение счета и определять время его окончания в диалоговом режиме. В ходе интегрирования либо достигался режим распространения всех фронтов концентраций Y_i с одинаковой скоростью, либо процесс химического превращения затухал. Считалось, что режим бегущей волны достигнут, когда среднее значение скорости не изменялось на расстоянии 100 характерных размеров фронта пламени, которое определяли как расстояние на центральной плоскости канала, на котором безразмерная концентрация атомов водорода уменьшалась в e раз (e=2.71828…). При необходимости проводить длительные вычисления (вблизи пределов распространения пламени) использовали следующую процедуру. Т.к. бегущая волна при используемых в расчетах значениях определяющих параметров занимала не более 50 узлов сетки, то при приближении волны к левой границе расчетной области, когда все изменения концентраций и температуры происходили в 100 левых узлах сетки (справа были только нулевые значения), значения Y_i из левой половины сетки переносили в правую половину и продолжали счет. Достоверность такого метода проведения расчетов была количественно проверена в [58].

Очевидно, чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых происходит разветвление (увеличение числа активных центров) [59]. Чтобы понизить T_{ign}, а именно, предел воспламенения, скорость разветвления должна возрасти [59], например, за счет реализации дополнительной реакции разветвления. В условиях нашего эксперимента этим шагом может быть реакция (5), в которой относительно малоактивный радикал HO_2 превращается в активный OH, т.е. происходит разветвление, дополнительное к реакции (2). Как показано в [59], учёт реакции (5), позволяет объяснить расширение области воспламенения в присутствии атомов

H, генерируемых внешним источником. В нашем случае источник атомов - реакция (0) инициирования цепи, потому что k_0 (a, E) увеличивается в присутствии горячего катализатора, эта скорость определяется ниже как $k_{0\,cat}$ (a -предэкспонент, E - энергия активации). Чем выше каталитическая активность металла, тем больше величина $k_{0\,cat}$. Численный эксперимент состоял в том, что величина ценность $k_{0\,cat}$ ($k_{0\,cat} >> k_0$) для всех экспериментальных точек каждой кривой на Рис.3.14 разыскивалась посредством парного линейного регрессионного анализа [60] с параметрами a и E, так, чтобы расчетная кривая была самой близкой к экспериментальной. Экспериментальные точки на каждой кривой были средними из экспериментальных значений температуры, выше которых горение произошло, а ниже которых горения не было.

Расчетные профили химической температуры компонентов и скорости пламени U для одной из экспериментальных точек приведены на Рис.3.15.

На Рис.3.15 оттенок зелёного цвета определяет пространственное распределение концентраций Y_i, при этом границы между оттенками являются изоконцентрационными (для распределения температуры – изотермами), более темный цвет соответствует большему значению концентрации (температуры) в пределах изменения между изоконцентрационными линиями (изотермами). Промежуток между соседними изоконцентрационными (изотермическими) линиями соответствует изменению концентрации (температуры) на 30%. На каждом из приведенных двухмерных распределений верх “кадра” является стенкой канала, а низ “кадра” – центральной плоскостью. Результаты вычислений приведены на Рис.3.14 (крестики).

Как видно из Рис.3.14, учёт элементарной реакции $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ (5) позволяет дать объяснение экспериментально обнаруженной зависимости T_{ign} от концентрации H_2 и позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при величинах $k_{0\,cat}$ (a, E) для каталитических материалов: $k_{0cat} = 4.10^{12}$ exp (-3500/T) см^3/ (моль.с) для палладия и $k_{0cat} = 2.10^{15}$exp (-5000/T) см^3/ (моль.с) для платины.

Отметим, что величина энергии активации брутто-процесса для горячей поверхности палладия (~ 7 ккал/моль) выше, чем для холодной поверхности палладия (2.4 ккал/моль), а для горячей поверхности платины (~ 10 ккал/моль), наоборот, ниже, чем для холодной поверхности платины (19±4 ккал/моль), что может быть обусловлено как использованием редуцированного механизма горения водорода, так и погрешностями при измерении температуры. Установление природы этого расхождения требует дальнейшего исследования.

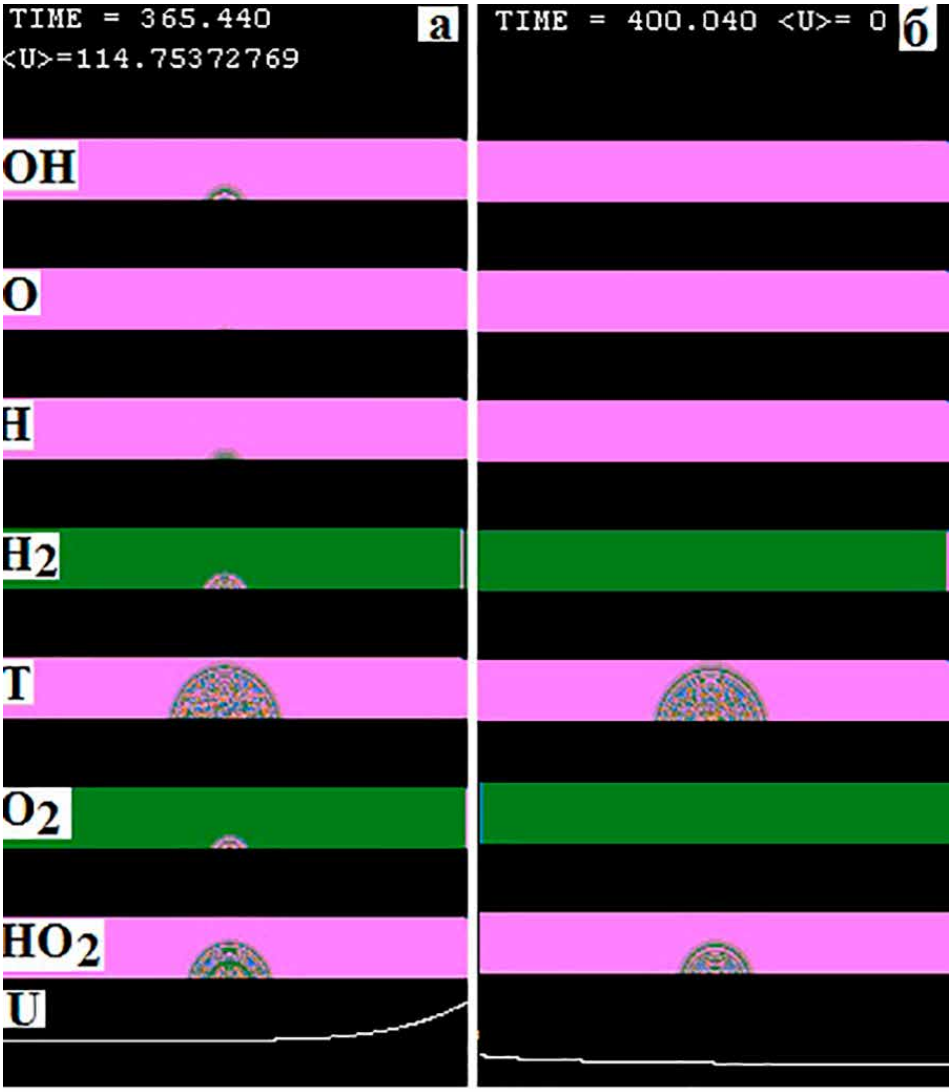


Рис.3.15. Расчетные профили химических компонентов и температуры в заданный момент времени (когда ясно, началась реакция или нет) выше (а) и ниже (b) T_{ign}. Верх каждого кадра - стенка реактора; низ - ось реактора. Фронт пламени перемещается из центра в обе стороны. P = 40 Торр, температура стенки - 300 K. а) Начальная T = 680K, воспламенение происходит; б) Начальная T = 670 K, воспламенения нет. U – скорость пламени, произвольные единицы.

Выводы к Главе 2 Раздела V.

Экспериментально установлено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при P=1.75 атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух (θ=0.9, T=317^{0}C) и 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1, T=106^{0}C) заметно понижается после последующих воспламенений до T=270°C для H_2 – CH_4 - воздух и до T = 32 ^{0}C для смеси H_2 – C_3H_8 - воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C_2, C_4, C_5, C_6) + 70%H_2 + воздух (θ=0.6, 1.1, 1.2, 1.2, соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет 25÷35 ^{0}C при P=1.75; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух (θ=0.6) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 ^{0}C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет ~ 2.4 ± 1 ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие 30% углеводород + 70% H_2 при 1÷2 атм при начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород - метан - кислород давлении нагретыми проволоками палладия, платины, нихрома и кантала (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления H + HO_2 → 2OH в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Используемая литература к Главе 2 Раздела V.

1. Davy H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continuous light in mixtures of inflammable gases and air without flame. 1817, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A v. 107, P.77-100.

2. Lee J. H. and Trimm D. L. Catalytic combustion of methane, Fuel Processing Technology, 1995, v.42. P.339-355.

3. Deutschmann, O., Maier, L. I., Riedel, U.et al. Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum. Catalysis Today. 2000. v.59, P.141-165.

4. Lyubovsky M., Karim H., Menacherry P. et al. Complete and partial catalytic oxidation of methane over substrates with enhanced transport properties. Catalysis Today. 2003. v.83. P. 183-201.

5. Salomons S., Hayes R. E., Poirier M. et al. Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. Catalysis Today. 2003. v.83. P. 59-75.

6. Lampert J. K., Kazia M. S., and Farrauto, R. J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. // Applied catalysis B: Environmental. 1997. v. 14, P. 211-230.

7. IAEA SAFETY STANDARDS SERIES. Design of Reactor Containment Systems for Nuclear Power Plants SAFETY GUIDE No. NS-G-1.10, 2004.

8. Frennet A. Chemisorption and exchange with deuterium of methane on metals. // Catal. Rev.- Sci.Eng. 1974. v. 10. P. 37-51.

9. Cullis C.F., Willatt B.M. Oxidation of methane over supported precious metal catalysts. // Journal of Catalysis. 1983. v. 83, P. 267-281.

10. Hicks R.F., Qi H., Young M.L. and Lee, R.G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. // Journal of Catalysis. 1990. v.122. P. 280-291.

11. Hayes R.E, Kolaczkowskii S., Lib P., Awdryb S., The palladium catalyzed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers, Chemical Engineering Science, 2001. v. 56. P. 4815-4830.

12. S. Choudhury, R. Sasikala, V. Saxena, D. Kumar-Aswalb and D. Bhattacharyac, A new route for the fabrication of an ultrathin film of a PdO–TiO2 composite photocatalyst, Dalton Trans. 2012, 41, 12090-12095.

13. P.O. Nilsson and M.S. Shivaraman. Optical properties of PdO in the range of 0.5–5.4 eV. J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 1423-1427 (1979).

14. F. Ling, O. Chika Anthony, Q. Xiong, M. Luo,X. Pan, L. Jia, J. Huang, D. Sun, Q. Li. PdO/$LaCoO_3$ heterojunction photocatalysts for highly hydrogen production from formaldehyde aqueous solution under visible light,International journal o f hydrogen energy 41, 6115-6122, (2016).

15.C.Diaz, M.L.Valenzuela, C.Rios and M.Segovia, Oxidation facility by a temperature dependence on the noble metals nanostructured M°/MxOy phase products using a solid state method: the case of Pd, J. Chil. Chem. Soc., 2016, 61 no.4, http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072016000400024

16.Родионов И.Д., Родионов А.И., Ведешин Л.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В.,. Калинин А.П, Авиационные гиперспектральные комплексы для решения задач дистанционного зондирования. Исследование Земли из кос-

моса 2013. №6. С. 81; Rodionov I.D., Rodionov A.I., Vedeshin L.A., Egorov V.V., Kalinin A.P. , Izvestija, Atmospheric and Oceanic Physics. 2014. V. 50. № 9. 2014. P. 983.

17. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д. // Оптическое приборостроение. 2016. Т. 83. №4. С. 54.

18.Калинин А. П., Орлов А. Г., Родионов А. И., Трошин К. Я. Демонстрация возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/.

19.Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Mendeleev Commun. 2012, V. 22. P. 222.

20. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, Mendeleev Communications 2011, 21, 31-33.

21. Nikolai M. Rubtsov , Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov, Kirill Ya. Troshin, Igor O. Shamshin, Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure, Mendeleev Communications, 2017, 27, 307-309.

22. Nikolai M. Rubtsov, Alexey N. Vinogradov, Alexander P. Kalinin, Alexey I. Rodionov, Victor I. Chernysh, Cellular combustion and delay periods of ignition of a nearly stoichiometric H_2–air mixture over a platinum surface, Mendeleev Communications, 2016, 160-162.

23. K.L. Cashdollar, I.A. Zlochower, G.M. Green, R.A. Thomas and M.Hertzberg, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000. V.13, N3-5, P.327-340.

24. Lewis B., Von Elbe G., Combustion, Explosions and Flame in Gases. New York, London. Acad. Press. 1987.

25. S.M.Repinski, Vvedenie v himicheskuyu fiziky poverhnosti tvyordych tel (Introduction into chemical physics of the surface of solids), Novosibirsk:; “Nauka”, Sibir publishing company, 1993 (in Russian).

26. M. Johansson, E. Skulason, G. Nielsen, S. Murphy, R.M. Nielsen, I. Chorkendorff, A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces. Surface Science, 2010, 604, 718.

27.Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., et al. The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database//Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2013. 130. P. 4-50

28.Н.М. Рубцов , А.Н. Виноградов , А.П. Калинин , А.И. Родионов , И.Д Родионов , К.Я. Трошин , Г.И. Цветков , В.И. Черныш, Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H_2 – воздух в присутствии металлической платины, Физико-химическая кинетика в газовой динамике 2016 Т.17(1) http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/615/.

29. R.G. Stützer, S. Kraus, M. Oschwald, Characterization of Light Deflection on Hot Exhaust Gas for a LIDAR Feasibility Study, May 2014 Conference 4th Space Propulsion 2014, https://www.researchgate.net/publication/263586493.

30.T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction

mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. The Review of Physical Chemistry of Japan Vol. 13f, No. 2 (1939), Pp. 96–107.

31. N.M.Rubtsov, V.I.Chernysh, G.I.Tsvetkov, K.Ya.Troshin, I. O.Shamshin, A.P. Kalinin, The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressures Mendeleev Communications, 2018, 28, 216-218

32. Tang, C., Zhang, Y., Huang, Z ., (2014). Progress in combustion investigations of hydrogen enriched hydrocarbons, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 195–216.

33.Knyazkov, A., Shvartsberg, V.M., Dmitriev, A.M., Osipova, K.N., Shmakov, A.G., Korobeinichev, O.P., Burluka, A., (2017). Combustion Chemistry of Ternary Blends of Hydrogen and C1–C4 Hydrocarbons at Atmospheric Pressure, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 53(5), 491–499.

34. Biswas, S., Tanvir, S., Wang, H., Qiao, L., 2016. On ignition mechanisms of premixed CH_4/air and H_2/air using a hot turbulent jet generated by pre-chamber combustion, *Applied Thermal Engineering*, 106, 925–937.

35. Cho, E.-S., & Chung, S. H., (2009). Improvement of flame stability and NOx reduction in hydrogen-added ultralean premixed combustion, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 23, 650-658.

36. Razali, H., Sopian, K., Mat, S. (2015). Green fuel: 34% reduction of hydrocarbons via hydrogen (AL+HCl) blended with gasoline at maximum torque for motorcycle operation. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(17), 7780-7783.

37. Flores, R. M., McDonell, V. G., Samuelsen, G. S., (2003). Impact of Ethane and Propane Variation in Natural Gas on Performance of a Model Gas Turbine Combustor, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 125, 701–708.

38. Hassan, H., & Khandelwal, B., (2014). Reforming Technologies to Improve the Performance of Combustion Systems, *Aerospace*, 1, 67-96.

39. Xiong, H., Wiebenga, M. H., Carrillo, C., Gaudet, J. R., Pham, H.N. , Kunwar, D., et.al (2018). Design considerations for low-temperature hydrocarbon oxidation reactions on Pd based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 236 (15), 436-444.

40. Persson, K., Pfefferle, L.D., Schwartz, W., Ersson, A., Jaras, S.G., (2007). Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 242–250.

41. Rubtsov, N.M., Chernysh, V.I., Tsvetkov, G.I., Troshin, K.Ya., Shamshin I.O., (2019). Ignition of hydrogen-methane-air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 2019, 29, (in press).

42. Rubtsov, N.M. (2016), *The Modes of Gaseous Combustion,* Cham, Switzerland, Springer International Publishing.

43. Markstein, G. H., (1949). Cell structure of propane flames burning in tubes, *The Journal of Chemical Physics*, 17, 428.

44. Zeldovich, Ya. B., (1944). *Theory of Combustion and Detonation in Gases*, Moscow, Acad. Sci. USSR, (in Russian).

45. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ, 1970, М:; Изд-во “Химия”, Т.3.

46. Nikolai M.Rubtsov, Alexey N.Vinogradov, Alexander P.Kalinin,Alexey I.Rodionov, Kirill Ya.Troshin,Georgii I.Tsvetkov,Victor I.Chernysh, Gas dynamics and kinetics of the penetration of methane–oxygen flames through complex obstacles, as studied by 3D spectroscopy and high-speed cinematography, Mendeleev Communications, 2017, 27, 192-194.

47. Ideya M. Naboko, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh, Cellular combustion at the transition of a spherical flame front to a flat front at the initiated ignition of methane–air, methane–oxygen and n-pentane–air mixtures, Mendeleev Communications, 2013, 23, 358-360.

48.M.Fisher, Safety aspects of hydrogen combustion in hydrogen energy systems, Int. J. Hydrogen Energy, 1986, **11**, 593-601.

49.A.B.Welch and J.S.Wallace, Performance characteristics of a hydrogen-fueled diesel engine, SAE Paper 902070.

50.R.K.Kumar, Ignition of hydrogen-oxygen- diluent mixtures adjacent to a hot, non-reactive surface, Combustion and Flame, 1989, 197-215.

51.R.S.Silver, The ignition of gaseous mixture by hot particles, Phil. Mag. J.Sci., 1937, 23, 633-657.

52.K.B.Brady, Ignition Propensity of hydrogen/air mixtures in the presence of heated platinum surfaces, Master of Science Thesis, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Case Western Reserve University, January, 2010 .

53.Rinnemo, M., et al., Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum. Combustion and Flame, 1997, **111,** 312-326.

54. S.K. Menon, P.A. Boettcher, B.Ventura, G. Blanquart and J.E. Shepherd, Investigation of hot surface ignition of a flammable mixture, Western States Section of the Combustion Institute (WSSCI), 2012, Arizona University, Tempe, Paper # 12S-39.

55.Dong-Joon Kim, Ignition Temperature of Hydrogen/Air Mixture by Hot Wire in Pipeline, Fire Sci. Eng., 2014, 28, No. 4, 8-13.

56. Tables of Physical Values, handbook, ed. I. K.Kikoin, Atomizdat, Moscow, 1976, p. 1007 (in Russian).

57. Marchuk G.I. Methods of computational mathematics, Moscow; Nauka, 1989, 608 p. (in Russian).

58. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д., Карпов В.П., Переход распространения пламени из изотермического в цепочно-тепловой режим в цепных процессах с нелинейным разветвлением цепей, Кинетика и катализ, 2004 , Т.45 С. 3.

59.N. N. Semenov, O nekotorykh problemakh khimicheskoi kinetiki i reaktsionnoi sposobnosti (On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity), 2nd edn., AN SSSR, Moscow, 1958 (in Russian).

60. D.C.Montgomery, E.A.Peck, G.G.Vining, Introduction to linear regression analysis, 5 th ed., John Wiley@Sons Inc., Wiley Series in probability and statistics, Hoboken, New Jersey, US, 2012, 659 P.

Заключение

Рассмотрены современные проблемы в области и газового горения, разработаны методы, позволяющие вычислять и оценивать критические (предельные) условия зажигания, воспламенения и распространения пламени на основании результатов экспериментальных исследований, часть которых проведена авторами этой книги.

В разделе I описан приближенный аналитический метод оценки эффективности воздействия ингибитора на скорость и пределы распространения пламени на примере богатых водородо-воздушных смесей в присутствии малых добавок. Метод основан на модели узкой реакционной зоны и учитывает особенности разветвленно-цепного механизма реакции окисления водорода. Этим методом показано, что возникновение пределов распространения пламени при увеличении содержания активной добавки связано с наличием положительной обратной связи между скоростью фронта и количеством активных центров горения, гибнущих в реакции с ингибитором. Полученное аналитическое выражение использовано для обработки экспериментальных данных по пределам горения водородо-воздушных смесей в присутствии добавок. Предложен механизм возникновения верхнего концентрационного предела распространения пламени в водородо –воздушных и водородо – кислородных смесях при атмосферном давлении, основанный на учете эффективных потерь тепла в реакции тримолекулярного обрыва цепей. С помощью цветной скоростной цифровой киносъемки изучены закономерности распространения ламинарного сферического пламени в стехиометрических смесях водорода, метана и пентана с воздухом в присутствии добавок при атмосферном давлении в бомбе постоянного объема. Обнаружено возникновение ячеистых пламен в разбавленных инертными добавками стехиометрических смесях углеводород-воздух. Осуществлено двухмерное численное моделирование влияния гетерогенной рекомбинации и гетерогенного инициирования на особенности распространения пламени в водородо-воздушных смесях при различных граничных условиях и отношениях горючее-окислитель при атмосферном давлении. Установлено, что пламена бедных (6-10%H_2) водородо-воздушных смесей на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Показано, что погрешность экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности верификации результатов численного счета. Изучено пространственное развитие цепного самовоспламенения в реакциях окисления стехиометрических смесей водорода, метана и изобутена с кислородом при общем давлении 10-100 Торр и T = 750 – 1000К. Установлено, что особенности пространственного развития цепного процесса определяются состоянием поверхности реактора и временем прогрева горючей смеси. Осуществлено численное моделирование полученных результатов. Установлено, что процесс воспламенения водорода и исследованных углеводородов при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение полусфери-

ческого фронта пламени, т.е. включает в себя стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени. Такой процесс соответствует зажиганию химически активной нагретой поверхностью. Проведено численно - аналитическое рассмотрение задачи об очаговом цепно-тепловом взрыве в модельной реакции окисления водорода в присутствии химически активных добавок (ингибиторов). Показано, что одними из основных параметров, определяющих критические размеры локального источника зажигания, являются температура в зоне очага, количество активных центров горения, создаваемых локальным источником и наличие активных химических добавок в горючей газовой смеси. Сопоставление с экспериментальными данными показало применимость развиваемого подхода для анализа критических условий очагового воспламенения в горючих газовых смесях.

Установлено влияние газодинамических факторов на эффективность ингибирования процессов окисления водорода и метана в воздушной и кислородной средах добавками дифтордихлорметана CF_2Cl_2, а именно показано, что измеренные в литературе пределы горения имеют смысл только для предварительно перемешанных горючих смесей. Если же смеси создаются непосредственно перед применением, то наличие или отсутствие воспламенения определяется порядком смешения реагентов и геометрией установки.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано- воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2. Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. В продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии CF_2Cl_2 впервые обнаружены колебательно-возбуждённые молекулы HF (ν=3) и HF (ν=2). Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос HF (ν=3) и HF (ν=2) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2, приводящая к образованию HF (ν=2,3) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором, то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

В разделе II показано, что для получения в расчете ячеек бедного водородного пламени при H_2 <10% с учетом силы тяжести применимо приближение Буссинеска; расчеты по модели Буссинеска в отсутствие силы тяжести не дают образования ячеек. Привлечение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в трёхмерной модели дает возможность описания сферически-симметричного режима распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации. Экспериментально показано, что добавки изобутена изо-C_4H_8 в количествах ниже нижнего концентрационного предела (до 1.5%) приводят к увеличению скорости распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях.

Показано, что при торможении фронта пламени вблизи торцевой стенки реактора гладкий фронт пламени приобретает ячеистую структуру. По-

казано, что моделирование полученных результатов требует рассмотрения уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха. На примере горения водородо-воздушных смесей (30% и 15% H_2) показано, что обнаруженные неоднородности свечения могут быть связаны с наличием акустических волн. Установлено, что скорости распространения пламени в стехиометрической водородо-воздушной смеси при центральном инициировании искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2, Ta, Pt) но зависят от формы внутренней поверхности реактора.

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода в воздухе проходят через сеточные сферы из алюминия с размером ячеек 0.04-0.1 мм^2, при этом пламя смеси 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15% H_2 в реакторе возникают акустические колебания газа. Возникновение колебаний происходит раньше во времени в присутствии сферы меньшего диаметра. Пламя смеси 7.5% H_2 в воздухе не проходит через сеточные сферы. Установлено, что пламя смеси 8% природного газа с воздухом проходит через сеточные сферы, однако после препятствия скорость пламени остается прежней, при этом акустические колебания не наблюдаются. Показано, что активные центры горения метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу. Показано, что инициированные искровым разрядом в мелкоячеистых алюминиевых сферических препятствиях с размером ячейки 0.1-0.2 мм^2 не проникают через сферу, но всегда проникают через плоские препятствия с тем же размером ячеек. Двойное одновременное инициирование (в сетчатой сфере, и вне её) приводит к распространению вторичного фронта пламени, распространяющегося по всему реакционному объему. Это подчёркивает существование двух стадий кинетического механизма сгорания природного газа. Первая стадия соответствует распространению "холодного" голубого фронта неполного химического превращения; вторая стадия связана с быстрым химическим превращением продуктов неполного окисления природного газа. Установлено, что особенности распространения пламени при одновременном инициировании от обоих торцов реактора заметно отличаются от особенностей распространения пламени при инициировании одним источником. Экспериментально установлено, что фронты горения (в том числе встречные) водорода (15-30%) и метана (30%) с кислородом в присутствии добавок CO_2 в замкнутых цилиндрических сосудах распространяются нестационарно. Полученные результаты указывают на важную роль акустических волн, отраженных от торцов трубы и от поверхностей встречных пламен, при распространении фронтов горения. Показано, что особенности проникновения пламени через одиночные отверстия и сферические препятствия определяются в основном газодинамическими факторами, при этом кинетический механизм горения также заметно влияет на процесс проникновения пламени через препятствие. Установлено, что фронт пламени после одиночного препятствия не возникает в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения может наблюдаться сравнительно далеко от поверхности препятствия. Показано,

что использование сеточной сферы как препятствия приводит к увеличению длины "скачка" пламени за препятствием по сравнению с круглым отверстием. Показано, что два или больше препятствий как сферической, так и плоской формы в условиях работы заметно подавляют распространение пламени. Экспериментально показано, что ниже предела проникновения пламени разбавленной смеси метана с кислородом через плоское препятствие с одним отверстием, для препятствия в виде воронки пламя не проникает со стороны раструба воронки, но проникает со стороны носика воронки. Численное моделирование уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха с представлением химического процесса как одной реакцией, так и простейшим цепным механизмом, позволяет качественно описать экспериментальные закономерности.

В разделе III с использованием литературных данных проиллюстрировано, что одномерная теория детонации Зельдовича - Неймана - Дёринга даёт удовлетворительное приближение для описания стационарной детонационной волны, несмотря на большое количество допущений, сделанных при выводе уравнений теории. Кроме того, согласно современным литературным данным по численному моделированию, пренебрежение поперечной структурой волны в одномерной модели не сказывается на величине давления на фронте ДВ по сравнению с многомерными моделями. Это означает, что одномерная теория детонации остается достаточно эффективным инструментом для анализа. Кроме того, вывод о возможности пренебрежения поперечной структурой волны может служить аргументом для использования одномерной модели при анализе критических явлений (пределов детонации). Экспериментально показано, что наличие в цилиндрическом реакторе акустического резонатора типа резонатора Гельмгольца может обеспечить возникновение детонационно-подобного режима в бедной (15%) смеси водорода с кислородом, состав которой близок к нижнему пределу детонации водорода в кислороде при пониженном давлении (300 Торр). Этот результат важен при решении вопросов взрывобезопасности в водородной энергетике и для объемов сложной геометрии.

На основе теории детонации Зельдовича - Неймана - Деринга с тепловыми потерями и теории цепных процессов на примере реакции окисления смесей, богатых водородом, в присутствии ингибитора установлено, что учет реакций ингибирования, а также тримолекулярного обрыва цепей обуславливает возникновение химических потерь в дополнение к тепловым потерям. Показано, что процесс гибели активного центра (атома Н) на молекуле ингибитора оказывает то же влияние на характеристики фронта пламени, что и тепловые потери. Показано, что наличие только химических потерь может обеспечить существование концентрационного предела детонации, при этом скорость волны горения вблизи предела является сверхзвуковой. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по ингибированию развившейся детонационной волны в смесях H_2 – воздух в присутствии добавок пропан-бутановой смеси (0.5 – 4%) при давлении 1 атм, а также с результатами численного моделирования. На основе формализма одномерной теории детонации с тепловыми потерями и теории разветвленно-цепных процессов на примере реакции окисления смесей

водорода и воздуха в присутствии углеводородной добавки показано, что учет реакций обрыва активных центров горения на молекулах присадки, тримолекулярного обрыва, а также цепного окисления углеводородной присадки позволяет качественно описать основные закономерности процесса. К ним относятся прохождение скорости детонации через максимум при увеличении содержания присадки в бедной горючим смеси и существование двух концентрационных пределов детонации.

В разделе IV на основе нестационарной теории зародышеобразования с учетом конденсационного роста зародышей качественно описаны следующие экспериментальные закономерности фазообразования на примере гетерофазного цепного процесса окисления дихлорсилана: переход между режимами гомогенного и гетерогенного фазообразования; зависимость количества аэрозоля от начальной температуры, давления и содержания добавки; кинетика фазообразования и расходования исходного вещества. Показано, что в присутствии ингибирующей добавки средний размер частиц аэрозоля уменьшается в качественном согласии с опытными данными. Установлено, что причиной уменьшения количества образовавшегося аэрозоля с повышением начальной температуры, в том числе в присутствии активной добавки, является возрастание равновесного давления паров образующейся новой фазы. Обнаружено обратимое изменение реакционной способности аэрозоля диоксида кремния, полученного в присутствии добавок CF_2Cl_2. Рассмотрена роль поверхностной диффузии и двухмерного механизма зародышеобразования при осаждении тонких пленок в цепном гетерофазном процессе. С помощью ингибирующей добавки изобутена (изо-C_4H_8) и легирующей добавки гексакарбонила хрома ($Cr(CO)_6$) осуществлено получение легированных ультрадисперсных частиц диоксида кремния с узким распределением по размерам в реакции стимулированного ВЧ разрядом окисления дихлорсилана (SiH_2Cl_2) при низком давлении. Экспериментально обнаружены стабильные пылевые структуры типа “жидкий кристалл” liquid Coulomb crystal и ”твердый кристалл” solid Coulomb crystal непосредственно в газофазной реакции горения дихлорсилана, стимулированной ВЧ-разрядом при низких давлениях, сопровождающейся образованием твердой фазы диоксида кремния. Показано, что добавки гексакарбонилов хрома и молибдена в горючую смесь повышают стабильность пылевых структур и обеспечивают практически монодисперсное распределение твердых частиц по размерам. Установлено, что малые добавки ($\sim 10^{-1}$ %) гексакарбонилов хрома и молибдена промотируют горение стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, и, вместе с тем, ингибируют окисление пропилена. Это означает, что роль атомов водорода в развитии цепей при инициированном окислении углеводородов при комнатной температуре не является определяющей и заключается, по крайней мере, в участии в более длинных цепях, чем при окислении водорода. Поэтому известный в литературе кинетический механизм ингибирования горения углеводородов карбонилами, основанный на учете реакций обрыва атомов водорода, требует корректировки. В пламени окисления водорода в присутствии гексакарбонила хрома обнаружены возбужденные атомы хрома. Проведено сравнение ингибирующей эффективности паров ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, бутирилферроцена $C_{14}H_{16}FeO$, шестифтористой серы SF_6 и ряда

галогензамещенных углеводородов (CF_2Cl_2, C_4H_9J, CCl_4, $CHCl_3$) на горение смесей природного газа с воздухом.

Показано, что при повышенных температурах (650–750°C) покрытие поверхности реактора угольной пылью заметно влияет на воспламенение гибридной угольной газовзвеси, т.к при нагреве уголь выделяет эффективный ингибитор горения метана, вероятно, полициклический ароматический углеводород. Установлено, что гибридные угольные газовзвеси, состоящие из угольного порошка и стехиометрической смеси природного газа и кислорода не воспламеняются в реакторе, стенки которого покрыты угольной пылью. Установлено, что в данных условиях воспламенение гибридной угольной газовзвеси можно промотировать небольшими количествами химически активной добавки (например, дихлорсилана). Проведено исследование воспламеняемости угольных порошков из различных марок углей с различным содержанием летучих соединений в кислороде при давлении 85 Торр и начальных температурах (650–750°C). Показано, что воспламенение отдельных частиц угольного порошка, происходит сразу после напуска кислорода и не сопровождается горением газовой смеси. Затем после периода индукции воспламеняются летучие соединения, содержащиеся в угольном порошке, при этом горение охватывает весь объем реактора. Это горение тем интенсивнее, чем больше содержание летучих в угольном порошке. Показано, что газовзвеси, состоящие из порошков сажи или графита, не содержащих летучих, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, интенсивно воспламеняются в условиях, в которых гибридные угольные газовзвеси, состоящие из угольного порошка, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, не воспламеняются. Показано, что в отличие от графита, порошок сажи промотирует воспламенение стехиометрической смеси ПГ и кислорода. Проанализированы возможные сценарии возникновения возгораний в шахте.

Обнаружено ингибирование воспламенения в кислороде газовзвесей угольных порошков с различным содержанием летучих соединений добавкой паров октадекафтордекагидронафталина $C_{10}F_{18}$ (6%). Эксперименты проводили при давлении 85 Торр и начальных температурах 600–750°C. Показано, что действие добавок паров $C_{10}F_{18}$ на воспламенение газовзвесей угольных порошков обусловлено ингибированием горения летучих соединений, содержащихся в угольном порошке, парами $C_{10}F_{18}$. Установлено, что воспламенение гибридной газовзвеси, состоящей из порошка сажи, не содержащего летучих, и стехиометрической смеси природного газа и кислорода, подавляется 6% добавкой паров $C_{10}F_{18}$., хотя в отсутствие добавки порошок сажи промотирует воспламенение этой газовой смеси.

В Разделе VI, посвящённом каталтзу горения газов благородными металлами, обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водород - воздух в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270–350°C при атмосферном давлении. С помощью метода 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью. Полученные резуль-

таты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

Экспериментально установлено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при P=1.75 атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух (θ=0.9, T=317 ^{0}C) и 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1, T=106 ^{0}C) заметно понижается после последующих воспламенений до T=270°C для H_2 – CH_4 - воздух и до T = 32 ^{0}C для смеси H_2 – C_3H_8 - воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C_2, C_4, C_5, C_6) + 70%H_2 + воздух (θ=0.6, 1.1, 1.2, 1.2, соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет 25÷35 ^{0}C при P=1.75; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%C_2H_6 + 70%H_2 + воздух (θ=0.6) имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 ^{0}C при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет ~ 2.4 ± 1 ккал/моль, которая характерна для поверхностного процесса. Показано, что использование Pd позволяет воспламенять горючие 30% углеводород + 70% H_2 при 1÷2 атм при начальной комнатной температуре без использования внешних источников энергии. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения CH и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70%H_2 + воздух (θ=1) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород - метан - кислород давлении нагретыми проволоками палладия, платины, нихрома и кантала (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской Академии Наук

М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ И ГАЗОВЗВЕСЕЙ

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 01.02.2022 г.
и распространяется бесплатно

Подписано в печать 22.12.2022. Формат 70x100/16. Объем 26,5 п. л. Гарнитура Times New Roman .
Печать офсетная. Бумага офсетная. Тираж 300 экз. Заказ 22-10696

Отпечатано в ООО «КОНСТАНТА»
308519, Белгородская обл., Белгородский р-н, пос. Северный, ул. Березовая, 1/12.
Тел./факс (4722) 300-720, www.konstanta-print.ru

