



М.И. Алымов, Н.М. Рубцов,  
А.П. Калинин, А.Н. Виноградов,  
К.Я. Трошин, А.И. Родионов

**ГАЗОВАЯ ДИНАМИКА  
И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
ПРОЦЕССОВ ДОЗВУКОВОГО  
ГОРЕНИЯ**

МОСКВА 2025

УДК 681.785.235 541.126/126.4

ББК 24.54

А 55

Рецензенты:

*Арутюнов Владимир Сергеевич*, д.х.н., заведующий лабораторией окисления углеводородов Федерального исследовательского центра химической физики РАН им. Н. Н. Семёнова, профессор факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина

*Беляев Андрей Александрович*, к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

Авторы:

*Алымов Михаил Иванович*, чл.-корр. РАН, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А.Г. Мержанова

*Рубцов Николай Михайлович*, д. х. н., г. н. с., Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А.Г. Мержанова, Объединенный институт высоких температур РАН

*Калинин Александр Петрович*, д. ф.-м. н., в. н. с., Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского

*Виноградов Алексей Николаевич*, к. ф.-м. н., начальник отдела АО «Научно-технический центр «Реагент»

*Трошин Кирилл Яковлевич*, д. ф.-м. н., г. н. с., ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семёнова

*Родионов Алексей Игоревич*, к. ф.-м. н., ст. н. с., ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семёнова

**Газовая динамика и химическая кинетика процессов дозвукового горения / Алымов М.И., Рубцов Н.М., Калинин А.П., Виноградов А.Н., Трошин К.Я., Родионов А.И. – М.: РАН, Издательство «Наука», 2025. – 338 с. ISBN 978-5-907645-88-2**

Книга посвящена нескольким областям науки о горении: закономерностям пространственного распространения процесса воспламенения газа над поверхностями различной химической природы и морфологии, каталитическому горению дейтерия и водорода в кислороде и воздухе, в том числе в смесях с метаном и СО над благородными металлами, газодинамическим особенностям распространения реагирующих потоков, включая горение в объемах сложной геометрии. Книга содержит новые экспериментальные и теоретические результаты по горению, имеющие практическое применение, и включает вопросы пожарной безопасности как при контроле горения, так и при использовании благородных металлов при каталитически стабилизированном горении дейтерия, а именно при определении пределов каталитического воспламенения в газовых системах благородный металл – водород – дейтерий – монооксид углерода – метан. В книге рассматриваются современные проблемы мультисенсорного анализа данных и возможности гиперспектрального анализа в широком диапазоне длин волн, визуализации процессов быстрого горения, распространения пламени и его ускорения.

Книга полезна студентам старших курсов и ученым, занимающимся проблемами оптической спектроскопии, визуализации, распознавания изображений и горения газов.

|   |     |
|---|-----|
| <b>Некоторые принятые в книге сокращения</b> .....  | 7   |
| <b>Аннотация</b> .....  | 8   |
| <b>Введение</b> .....   | 17  |
| <b>Благодарности</b> .....  | 24  |
| <b>Глава 1. Методы исследования процессов горения и взрыва на основе совместного применения гиперспектральных технологий и цветной скоростной киносъемки</b> .....  | 25  |
| Выводы к главе 1 .....  | 32  |
| Литература к главе 1 .....  | 33  |
| <b>Глава 2. Разработки АО «Научно технический центр «Реагент» в области гиперспектральных технологий</b> .....  | 35  |
| Заключение к главе 2 .....  | 54  |
| Литература к главе 2 .....  | 55  |
| <b>Глава 3. Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 4D-спектроскопии и цветной скоростной киносъемки</b> .....  | 57  |
| Выводы к главе 3 .....  | 75  |
| Литература к главе 3 .....  | 75  |
| <b>Глава 4. Исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен, методом скоростной киносъемки</b> .....   | 77  |
| § 1. Изучение методом скоростной киносъемки режимов распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования .....                      | 79  |
| § 2. Возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом .....   | 90  |
| § 3. Взаимодействие сферических пламен водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкочаеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом .....  | 98  |
| § 4. Термическое воспламенение в газовых вихрях .....   | 106 |
| § 5. Однородное самовоспламенение или локальное зажигание?<br>Термическое воспламенение гремучей смеси вблизи второго предела воспламенения .....   | 122 |
| Выводы к главе 4 .....  | 135 |
| Литература к главе 4 .....  | 136 |
| <b>Глава 5. Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух в присутствии металлической платины</b> ..... | 141 |
| Выводы к главе 5 .....  | 159 |
| Литература к главе 5 .....  | 160 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Глава 6. Использование 4D-спектроскопии и скоростной киносъемки для установления газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламен через препятствия</b> .....   | 163 |
| § 1. Газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкоячеистые препятствия .....   | 164 |
| § 2. Особенности проникновения пламен разбавленных смесей метана с кислородом через одиночное отверстие в плоском препятствии, диффузор, конфузор и комбинированные препятствия .....  | 172 |
| § 3. Факторы, определяющие длину скачка пламени после проникновения через малое отверстие .....  | 187 |
| § 4. Спектральные особенности излучения метано-кислородных пламен в условиях проникновения через препятствия. Возможности метода 4D-спектроскопии .....  | 194 |
| Выводы к главе 6 .....   | 199 |
| Литература к главе 6 .....   | 200 |
| <b>Глава 7. Изучение горения смесей водород – воздух и водород – углеводород (C1–C6) – воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки</b> .....   | 203 |
| § 1. Изучение горения смесей водород – воздух и водород – метан – воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки .....  | 204 |
| § 2. Воспламенение смесей водород – углеводород (C1–C6) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм .....   | 212 |
| § 3. Воспламенение смесей водород – кислород и водород – метан – кислород нагретыми проволочками при низком давлении .....   | 221 |
| Выводы к главе 7 .....   | 229 |
| Литература к главе 7 .....   | 230 |
| <b>Глава 8. Использование методов гиперспектрального анализа и скоростной киносъемки для установления закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух, дейтерий – метан – воздух, и дейтерий – оксид углерода – воздух над поверхностями металлических родия и палладия</b> ..... | 234 |
| § 1. Каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического родия .....   | 234 |
| § 2. Использование методов гиперспектрального анализа и скоростной киносъемки для установления закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода с воздухом над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм .....   | 241 |
| § 3. Использование методов гиперспектрального анализа и скоростной киносъемки для установления закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического палладия .....   | 248 |
| § 4. Каталитическое воспламенение смесей дейтерий – метан – воздух над металлическим палладием при давлении до 2 атм .....   | 254 |
| § 5. Изменение морфологии поверхности благородных металлов под действием воспламенений смесей H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> – воздух .....  | 260 |

---

|  |            |
|--|------------|
| § 6. Каталитическое воспламенение смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода и воздухом над поверхностью металлического палладия при давлениях 1–2 атм .....  | 263        |
| Выводы к главе 8 .....   | 270        |
| Литература к главе 8 .....   | 272        |
| <b>Глава 9. Использование метода скоростной киносъемки для установления влияния внешних потоков газа на взаимодействие фронта пламени с препятствиями .....</b>  | <b>276</b> |
| § 1. Особенности распространения фронта разреженного метано-кислородного пламени в направлении встречного потока исходного горючего газа .....   | 276        |
| § 2. Установление закономерностей распространения фронта разреженного пламени метан – кислород в спутном потоке горючего газа методом скоростной киносъемки .....  | 282        |
| § 3. Взаимодействие ламинарного пламени смесей метан – кислород с мелкокачестными препятствиями сферической формы со встречным потоком горючего газа, создаваемом вентилятором в замкнутом цилиндрическом реакторе ..... | 287        |
| Выводы к главе 9 .....   | 292        |
| Литература к главе 9 .....   | 293        |
| <b>Глава 10. Использование метода скоростной киносъемки для установления закономерностей распространения пламен смесей метан – кислород в объемах сложной геометрии .....</b>  | <b>295</b> |
| § 1. Взаимодействие фронта горения метановоздушной смеси при низких давлениях с препятствиями цилиндрической формы .....   | 296        |
| § 2. Особенности взаимодействия фронта пламени разбавленных смесей метан – кислород с полыми цилиндрическими и коническими препятствиями при низких давлениях .....  | 305        |
| § 3. Распространение ламинарных пламен смесей природного газа и кислорода в объемах сложной геометрии .....  | 311        |
| § 4. Взаимодействие встречных пламен в смесях метан – кислород в замкнутом реакторе, 3D-модель .....   | 318        |
| Выводы к главе 10 .....  | 326        |
| Литература к главе 10 .....  | 327        |
| <b>Заключение .....</b>  | <b>330</b> |

The book contains new experimental and theoretical results on combustion with practical applications and includes fire safety issues both in combustion control and in the use of noble metals in catalytically stabilized (CS) deuterium combustion, namely determination of catalytic ignition limits in noble metal-hydrogen-deuterium-carbon monoxide-methane gas systems.

The book presents new interpretations of the features of spatial ignition and flame propagation over surfaces of different chemical nature and morphology, and subsonic combustion in reactive flows and in volumes of complex geometry.

The book considers the modern problems of multisensory data analysis and the possibilities of hyperspectral cinematography in the wide range of wavelengths from ultraviolet to infrared, visualization of fast combustion processes of flame propagation and flame acceleration.

The book is useful for students of advanced courses and scientists dealing with problems of optical spectroscopy, visualization, digital image recognition and gaseous combustion.

Книга содержит новые экспериментальные и теоретические результаты по горению, имеющие практическое применение, и включает вопросы пожарной безопасности как при контроле горения водорода и метана, так и при использовании благородных металлов при каталитически стабилизированном горении (CS) водорода и дейтерия, в частности, определение пределов каталитического воспламенения в газовых системах благородный металл – водород – дейтерий – монооксид углерода – метан. В книге представлены новые особенности пространственного воспламенения и распространения пламени над поверхностями различной химической природы и морфологии, а также дозвукового горения в реактивных потоках и объемах сложной геометрии. В книге рассматриваются современные проблемы мультисенсорного анализа данных и возможности гиперспектрального анализа в широком диапазоне длин волн, визуализации процессов быстрого горения, распространения пламени и его ускорения. Книга будет полезна студентам старших курсов и ученым, занимающимся проблемами оптической спектроскопии, визуализации, распознавания изображений и горения газов.

### **Некоторые принятые в книге сокращения**

ФП – фронт пламени

ПГ – природный газ

ГПВРД – гиперзвуковой прямоточный воздушно-реактивный двигатель

МКС – международная космическая станция

ИСЗ – искусственный спутник Земли

ХЧ – химически чистый

ОХЧ – особо химически чистый

RGB – аббревиатура английских слов Red, Green, Blue – красный, зеленый, синий; аддитивная цветовая модель, описывающая способ кодирования цвета для цветопроизведения с помощью трех цветов, которые принято называть основными

CS – Catalytic Stabilization – стабилизация процесса с использованием катализатора

$T_0$ ,  $P_0$  – начальные температура и давление

$\theta$  – доля горючего в газовой смеси

БЭТ – полимолекулярная адсорбция по Браунауэру – Эмметту – Теллеру

АЭС – атомная электростанция

## Аннотация

Книга посвящена нескольким областям науки о горении: закономерностям пространственного распространения процесса воспламенения газа над поверхностями различной химической природы и морфологии, каталитическому горению дейтерия и водорода в кислороде и воздухе, в том числе в смесях с метаном и СО над благородными металлами, газодинамическим особенностям распространения реагирующих потоков, включая горение в объемах сложной геометрии. Книга содержит новые экспериментальные и теоретические результаты по горению, имеющие практическое применение, и включает вопросы пожарной безопасности как при контроле горения, так и при использовании благородных металлов при каталитически стабилизированном горении дейтерия (CS), а именно определении пределов каталитического воспламенения в газовых системах благородный металл – водород – дейтерий – монооксид углерода – метан. В книге представлены новые интерпретации особенностей пространственного воспламенения и распространения пламени над поверхностями различной химической природы и морфологии, а также дозвукового горения в реагирующих потоках и объемах сложной геометрии.

В результате цикла работ по изучению процессов горения и взрыва в лабораторных условиях, которые включали в себя дистанционные методы с использованием мультисенсорного анализа, было экспериментально установлено, что при центральном поджиге пламя бедных (6–15%  $H_2$ ) водородо-воздушных смесей имеет ячеистую структуру. В смесях, содержащих 6–10%  $H_2$ , пламена на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения, при этом пламена смесей, содержащих 10–15%  $H_2$ , распространяются сферически симметрично. Показано, что для получения в расчете ячеек при концентрации  $H_2 < 10\%$  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. Установлено, что анализ экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности различить результаты расчета по двумерной модели с учетом и без учета конвекции. Экспериментально показано, что добавки изобутена  $C_4H_8$  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.

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,  $\text{TiO}_2$ , Ta, Pt), но зависят от формы внутренней поверхности реактора.

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода (8–15%  $\text{H}_2$  в воздухе) проходят через сеточные сферы из алюминия с размером ячеек 0.04–0.1 мм<sup>2</sup>, при этом пламя смеси 15%  $\text{H}_2$  в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях с концентрацией  $\text{H}_2$  10 и 15% в реакторе возникают акустические колебания газа. С уменьшением диаметра сферы колебания возникают во времени раньше. Пламя смеси с концентрацией 7.5%  $\text{H}_2$  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.

В статической установке перепускного типа с тангенциальным напуском исследуемой смеси экспериментально обнаружен эффект термического воспламенения горючих смесей при температурах реактора значительно ниже температуры термического воспламенения. При этом разница между температурой реактора и температурой термического воспламенения может достигать более 150 К. Этот эффект вызван прежде всего наличием центробежных сил, неизбежно возникающих при формировании вихревого потока газа. Результатом действия этих сил на поток является радиальное расслоение газа по плотностям и, следовательно, по температурам. В центральной области формируется наиболее горячий и малоподвижный газ и, кроме того, хорошо теплоизолированный от стенок реактора. Исключена возможность его перемешивания со свежими холодными массами газа. Повышение давления в реакторе, вызванное напуском смеси, приводит к адиабатическому сжатию и дополнительному нагреву газа. Центробежные силы способствуют тому, что тепло, которое начинает выделяться с началом химической реакции, аккумулируется в центральной области реактора, создавая, таким образом, благоприятные условия для термического воспламенения.

С использованием различных методов визуализации водородного пламени экспериментально установлено, что термическое воспламенение гремучей смеси всегда начинается на стенках реактора и затем горение переходит в объем, т.е. реализуются стадии прогрева (в условиях опытов период индукции превышает 10 с), локального воспламенения и распространения пламени. Это означает, что однородное воспламенение не имеет места, а имеет место воспламенение нагретой химически активной поверхностью.

Показано, что учет реакции развития цепей на поверхности позволяет осуществить качественное моделирование возникновения локальных очагов воспламенения с использованием системы уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора.

Установлено, что качественное рассмотрение с использованием приближенной теории скорости пламени приводит к выводу, что уравнение, полученное для нераспределенной задачи, качественно справедливо в рамках ошибки эксперимента для воспламенения, которое начинается с возникновения локального очага на наиболее химически активном участке поверхности и последующего распространения пламени. Можно показать также, что в диффузионной области обрыва цепей, где нижний предел превышает 10 Торр и имеет место неоднородное воспламенение с заметным разогревом, уравнение предела, полученное для однородного воспламенения, также справедливо в рамках ошибки эксперимента.

На примере горения стехиометрических смесей *n*-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 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. С помощью методов 4D-оптической спектроскопии и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью. Показано, что любая ячейка горения представляет собой, по существу, отдельный «химический реактор», в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения. Полученные результаты по спектральному изучению и визуализации распространения фронтов неустойчивых пламен важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водорода с воздухом в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270–350 °С при атмосферном давлении. С помощью методов традиционной и 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. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволокой и фольгой как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации  $19 \pm 3$  ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и гетерогенных 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.

Экспериментально показано, что в случае проникновения пламени через препятствие газодинамические факторы, например, турбулизация пламени, могут определять кинетику процесса, в том числе переход низкотемпературного горения углеводорода в высокотемпературный режим.

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 заметно подавляют распространение пламени, что может быть связано как с тепловыми потерями из фронта пламени, так и с гетерогенным обрывом реакционных цепей на препятствии. 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. В рамках приближенного рассмотрения с использованием уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде качественно описаны особенности распространения пламени через препятствие конической формы с дополнительными отверстиями на образующих конфузора, а именно то, что пламя не проникает через центральное отверстие конфузора, но проникает только через центральное отверстие диффузора, даже при наличии отверстий на образующих конуса. Проведенное моделирование в малых объемах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двусторонним препятствием для распространения пламени в трубе может служить система из двух конфузоров, воронки которых расположены на оси трубы по потоку газа и против него, поскольку аварийная ситуация может произойти до и после препятствия. Посредине могут располагаться отверстие или вентиль.

С использованием цветной киносъемки и визуализации газового потока экспериментально исследованы особенности проникновения фронта пламени через прямоугольные отверстия по сравнению с круглыми отверстиями. Показано, что длина «скачка пламени» после отверстия в препятствии преимущественно определяется временем возникновения ламинарно-турбулентного перехода, а не периодом задержки воспламенения.

С использованием 4D-спектроскопии, комбинированной со скоростной цветной киносъемкой, установлено, что радикалы  $C_2$  в регистрируемых количествах и основное тепловыделение в процессе химического превращения наблюдаются после прохождения пламенем первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве «холодные» и «горячие» пламена в одном эксперименте. Полученный резуль-

тат также важен для верификации численных моделей горения метана. Кроме того, полученные результаты важны для решения проблем безопасности взрыва для объемов со сложной геометрией.

Установлено, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  – воздух в присутствии металлического палладия (70 °С, 1 атм) на ~200 °С меньше, чем над поверхностью платины (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd инициирует воспламенение смесей (30÷60%  $H_2$  + 70÷40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух; фольга Pt не инициирует горение этих смесей до 450 °С. Эффективная энергия активации воспламенения над Pd оценена как ~3.5 ккал/моль.

Обнаружено, что температура предела воспламенения смесей 30% метан + + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317$  °С) и 30% пропан + 70% водород + + воздух ( $\theta = 1$ , 106 °С) над поверхностью палладия при 1,75 атм, измеренная методом «подхода снизу» по температуре, уменьшается в ходе последующих воспламенений и составляет 270 °С для смеси, содержащей водород – метан и 32 °С для смеси, содержащей водород – пропан. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место гистерезис. Температура предела воспламенения смесей 30% ( $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ , соответственно) над поверхностью палладия составляет 19÷35 °С при 1.75 атм; гистерезис отсутствует. Показано, что бедная ( $\theta = 0.6$ ) смесь 30 этан + 70% водород + + воздух имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 °С при 1 атм. Эффективная энергия активации воспламенения смесей над палладием оценена как  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения СН и Na во времени при горении смеси 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Обнаружено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород – метан – кислород нагретыми проволоками палладия, платины, никрома и кантала (фехрала) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчет позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления  $H + NO_2 \rightarrow 2OH$  в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий– воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С с использованием гиперспектрометров в интервале 400–1650 нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки. Показано, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности катализатора. В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение исходного центра меняется. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси  $D_2$  + воздух над дейтеридом родия заметно ниже, чем нижний предел смеси  $H_2$  – воздух над гидридом родия; таким образом,  $D_2$  более горюч, чем  $H_2$  над родием при давлении выше 1 атм; пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С, хотя скорости пламени

водород – воздух и температура пламени в смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий – воздух. Природа обнаруженного кинетического обратного изотопного эффекта определяется высокой активностью дейтерида родия по отношению к реакции окисления дейтерия.

Впервые проведены экспериментальные исследования горения дейтерия + + монооксида углерода на воздухе над металлом Rh/Pd при общем давлении  $1 \div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $20 \div 200$  °С с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры. Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях  $1-2$  атм и температурах  $25-300$  °С с использованием гиперспектрометров в интервале  $400-1650$  нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости нижнего каталитического предела воспламенения смесей  $D_2 + CO +$  воздух и  $H_2 + CO +$  воздух над поверхностью металлического родия при давлениях выше  $1$  атм близки в пределах погрешности эксперимента. Вместе с тем то, что температурные зависимости верхнего предела каталитического воспламенения дейтерия и водорода в смеси с CO сильно различаются, а нижнего предела очень близки, может быть обусловлен различной адсорбционной способностью монооксида углерода, отравляющего необработанную поверхность гидрида/дейтерида благородного металла на ВПКВ. При этом на нижнем пределе каталитического воспламенения поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается приблизительно в одинаковой степени при каждом последующем напуске горючей смеси.

Показано, что начальный очаг воспламенения  $D_2 + CO +$  воздух возникает на поверхности катализатора; в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного очага изменяется.

Установлено, что периоды задержки каталитического воспламенения только увеличиваются с понижением температуры, что, связано с адсорбцией монооксида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе, при этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя CO при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу.

Впервые получены видимый и инфракрасный спектры горения смесей  $D_2 - CO -$  воздух.

Было обнаружено, что первичный очаг воспламенения смеси дейтерий – воздух над металлическим палладием возникает на поверхности катализатора. Показано, что температурные зависимости пределов каталитического воспламенения смесей водород/дейтерий – воздух над палладием определяются скоростями диффузии дейтерия и водорода в палладии и различной реакционной способностью фаз в системе палладий – дейтерий.

Впервые экспериментально определены температуры каталитического воспламенения смесей  $(60 \div 90\% D_2 + 40 \div 10\% CH_4)_{\text{стехиом}} +$  воздух над поверхностью металлического палладия (Pd) при давлениях  $1 \div 2$  атм в температурном диапазоне  $20 \div 300$  °С в статических условиях. Установлены границы области

каталитического воспламенения смесей ( $70\text{--}90\% \text{D}_2 + 30\text{--}10\% \text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$  над металлическим Pd. При этом имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при  $70\% \text{D}_2$ , но он отсутствует при  $\geq 65\% \text{D}_2$ . При содержании  $\text{D}_2 \leq 5\%$  происходит только медленная поверхностная реакция. С использованием безразмерных уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха качественно проиллюстрировано образование хаотических структур нагретых дисперсных частиц, которое определяется особенностями тепловыделения и переноса массы в реагирующем газе.

Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями ценны как для разработки надежных численных моделей, так и для разработки пламегасителей при решении вопросов взрывобезопасности. Экспериментально показано, что фронт пламени разбавленной смеси метан – кислород при  $298 \text{ K}$  и  $100\text{--}300$  Торр не образует вихря фон Кармана после препятствия цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. В перфорированном цилиндре образуются локальные очаги первичного воспламенения на его внутренней поверхности. При моделировании были учтены основные наблюдаемые особенности распространения фронта пламени на препятствие: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие образования вихря за препятствием при распространении пламени. Показано, что качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие режима распространения пламени в реагирующем потоке. Эта модель также иллюстрирует возникновение локальных первичных очагов воспламенения на внутренней поверхности препятствия.

Экспериментально показано, что фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан – кислород при  $298 \text{ K}$  и  $100\text{--}300$  Торр, распространяющийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. Причина того, что вихри не наблюдаются за препятствием при распространении пламени, но появляются в процессе распространения отраженного потока горячих продуктов, заключается в том, что перенос тепла уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Выпуклые участки зоны химической реакции в горючей смеси по отношению к холодным отдают больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате охлаждение зоны реакции приводит к отставанию областей пламени, которые вырвались вперед. Противоположная ситуация наблюдается в вогнутых областях, где температура повышается по тем же причинам. Скорость реакций увеличивается, и они распространяются быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность изогнутого фронта пламени выравнивается. Другими словами, теплопроводность

оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе.

Численные оценки на основе акустического приближения уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволили учесть основную наблюдаемую особенность набегания фронта пламени на препятствие в форме цилиндра: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и ее отсутствие при распространении пламени.

Установлено, что модельный (горение метана) процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Как понятно из сказанного выше, предварительный численный расчет ожидаемых схем распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Установлены основные закономерности процесса взаимодействия встречных пламен метан – кислород в замкнутом цилиндрическом реакторе при иницировании искровым разрядом у торцов с помощью скоростной киносъемки. Установлено, что газодинамические факторы являются преобладающими при взаимодействии встречных пламен как в горячих продуктах сгорания, так и в исходной нестратифицированной смеси; в условиях неравномерной стратификации плотности двумерные вихри могут распространяться за пределы зоны взаимодействия встречных пламен. Установлено, что трехмерная модель, использованная в работе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной среде.

В настоящее время все большее распространение приобретают дистанционные методы изучения различных процессов, для которых используются различные оптоэлектронные устройства. В частности, представляет большой интерес многозональная съемка с использованием оптико-электронных сенсоров для различных диапазонов длин волн. В этой книге описаны и проанализированы некоторые возможности оптоэлектронных приборов для изучения процессов горения и взрыва в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона, методы визуализации быстротекущих процессов горения, распространения и ускорения пламен, предельные явления при воспламенении и распространении пламен. Под оптоэлектронными приборами понимаются устройства, преобразующие оптический сигнал в электрический, который в дальнейшем обрабатывается электронными устройствами. Оптоэлектронными приборами, в частности, являются цифровые фотокамеры, цифровые видеокамеры, гиперспектрометры, УФ сенсоры и т.п. Как правило, регистрируемый спектр излучения ограничен для отдельных приборов. Поэтому для так называемого мультиспектрального анализа используются два или более сенсоров – мультисенсорная съемка. Рассмотрены возможности уни-

кальных УФ-сенсоров, которые разработаны в АО «НПЦ «Реагент» и которые имеют многочисленные применения в различных областях науки и техники.

На многочисленных примерах использования современных оптико-электронных устройствах продемонстрирована эффективность использования многозональной многосенсорной съемки для изучения процессов горения и взрыва.

В книге рассмотрен метод мультиспектрального анализа данных дистанционного зондирования и проведена оценка возможностей мультисенсорной съемки, проводимой в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона. Различные комбинации данных позволили осуществлять географическую привязку изображений, выявлять детальную структуру анализируемой сцены, изучать спектральный состав излучения объектов и различать по нему точечные источники, что особенно важно, например, для обнаружения очагов пожаров, определения их координат. Одним из очень перспективных оптоэлектронных устройств является гиперспектрометр. Актуальность проводимых в России работ по созданию новых типов гиперспектральных модулей определяется их способностью извлекать максимум информации из оптического излучения, восходящего от дистанционно зондируемых объектов, а также наметившимся в 90-е годы прошлого столетия отставанием отечественных разработок от разработок, выполненных за рубежом. Разработанные в АО «НПЦ «Реагент» гиперспектральные модули по своим техническим характеристикам не уступают и даже превосходят современные зарубежные авиационные изображающие спектрометры. В частности, это касается пространственного разрешения и числа спектральных каналов модулей. АО «НПЦ «Реагент» освоено промышленное производство гиперспектральных модулей УФ, видимого и ближнего ИК-диапазона. Натурные испытания разработанных и изготовленных приборов подтвердили правильность заложенных в них конструкторских решений и возможность по данным гиперспектрального зондирования уверенно определять тип и состояние зондируемых природных и антропогенных объектов в интересах решения множества научных, отраслевых и иных задач. В частности, показывается, что совместный анализ данных различных сенсоров позволяет добиться значительного синергетического эффекта. В этой книге рассматриваются некоторые разработанные в АО «НПЦ «Реагент» гиперспектрометры, а также очень интересная разработка – УФ-сенсор. Большая часть книги посвящена описанию результатов по дистанционному изучению процессов горения и взрыва в лабораторных условиях.

Таким образом, в книге представлены новые интерпретации особенностей пространственного воспламенения и распространения пламени над поверхностями различной химической природы и морфологии, а также дозвукового горения в реактивных потоках и объемах сложной геометрии. В книге рассматриваются современные проблемы мультисенсорного анализа данных и возможности гиперспектрального анализа в широком диапазоне длин волн, визуализации процессов быстрого горения, распространения пламени и его ускорения. Книга будет полезна студентам старших курсов и ученым, занимающимся проблемами оптической спектроскопии, визуализации, распознавания изображений и горения газов.

## Введение

Оптические методы имеют два неоспоримых достоинства: *бесконтактность* и *панорамность*. Иными словами, они не оказывают воздействия на систему «объект – воздух» и позволяют во многих случаях получать данные в виде изображения сразу по всему полю течения или, например, фронта пламени. Среди оптических методов можно выделить методы *визуализации* потока, которые не менее важны, чем измерения его параметров, потому что дают наглядное представление об общей картине процесса течений в некоторой среде или распространения фронта горения. Понятно, что важно визуализировать течения и фронты химических реакций в жидкостях или газах, возникающих самопроизвольно или под действием внешних источников, инициируемых различными физическими факторами (ультразвук, лазерное излучение, магнитные и электрические поля и пр.). В потоках жидкостей и газов обычно визуализируют поля скоростей, давления и температуры. Визуализация химических процессов в условиях течений при помощи разнообразных методов и средств используется для установления качественных их характеристик: наблюдение оптического спектра химической реакции, линий тока, областей отрыва пограничного слоя, вихрей и скачков уплотнения, состояния потока (ламинарное или турбулентное, стационарное или нестационарное и пр.). Визуализация фронтов химических реакций и течений возможна как неоптическими, так и оптическими методами. К неоптической (непосредственной) визуализации потоков газа и жидкостей относятся: метод введения в поток струек дыма (для газа) или окрашенной жидкости (для гидродинамических потоков), метод трассирующих частиц, метод нанесения на поверхность обтекаемого тела капелек или пленок специфической жидкости (окрашенной, с твердыми примесями или флюоресцирующей), использование тонкой световой плоскости (лазерный лист) для подсветки частиц и пр. Оптические методы позволяют визуализировать потоки с помощью оптических приборов и установок. Данные методы обеспечивают визуализацию неоднородных потоков реагирующего газа и жидкости, качественный анализ состояния и структуры потока, бесконтактное и безынерционное измерение одновременно в пределах всего визуализируемого участка течения плотности потока.

Первые опыты с хронофотографией, позволяющей записывать движение какого-либо объекта при помощи фотосъемки его отдельных фаз через короткие равные интервалы времени и ставшей прообразом кинематографа, проводились с теми же целями, позволяя изучать явления, недоступные человеческому восприятию. Современная аппаратура позволяет снимать от нескольких тысяч до десятков миллионов кадров в секунду, делая возможным наблюдение очень быстрых процессов. Высокоскоростные цифровые устройства применяются для анализа многих быстротекающих явлений, в частности, для анализа процессов распространения пламени, перехода горения в детонацию, искровых разрядов и других явлений. Полученные в лабораторных условиях

кадры позволяют измерить параметры потоков среды, скорость и структуру фронтов горения, и в конечном счете представить результаты визуализации в удобной для понимания и моделирования форме. Современные регистрирующие электронные устройства, как правило, не содержат движущихся частей, ограничивающих быстродействие. ПЗС-матрицы позволяют регистрировать быстропротекающие процессы с частотой до 1000 кадров в секунду. Появление КМОП-матриц позволило снимать миллионы кадров в секунду и полностью заменить киноплёнку. Достигнутый в начале десятилетия уровень быстродействия в 0.6 триллиона кадров в секунду позволил зафиксировать перемещение светового фронта импульсного лазера. Даже некоторые цифровые компактные фотоаппараты, например серии «Casio Exilim», оснащаются функцией скоростной видеосъемки с частотой до 1200 кадров в секунду при уменьшенных размерах кадра. Для ускоренных съемок используются специальные цифровые кинокамеры, среди которых наиболее известны устройства «Phantom», способные снимать до миллиона кадров в секунду, видеокамеры инфракрасного диапазона (например, Xeva-2.35–320) уже способны регистрировать излучение с приемлемым разрешением до 400 кадров в секунду.

В настоящее время наряду с указанными выше методами визуализации все большее распространение приобретают дистанционные методы изучения различных процессов с помощью новейших оптико-электронных приборов. В этой книге речь пойдет об использовании гиперспектрометров, отечественная линейка которых интенсивно разрабатывается, уникальных УФ-сенсорах, а также о совместном применении гиперспектрометров и скоростной цветной киносъемки. Гиперспектрометры являются приборами, которые позволяют осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и восходящего излучения с получением его спектра в широком диапазоне длин волн. Гиперспектральными называют измерения в диапазоне от нескольких сотен до тысячи спектральных каналов, а гиперспектрометром (hyperspectral image sensor) – прибор, осуществляющий одновременно измерение спектральной и пространственных координат. В настоящей книге рассматриваются отечественные линейки гиперспектрометров, которые в один момент времени регистрируют узкую полосу излучающей, отражающей или рассеивающей излучение поверхности (так называемые *push broom* системы). Регистрация производится на двухмерную матрицу, по одной координате которой фиксируется пространственная координата  $x$  (вдоль узкой полосы регистрируемой поверхности), а по другой – спектральная. Как правило, третья координата  $y$  образуется вследствие движения гиперспектрометра каким-либо носителем (самолетом, вертолетом, автомашиной, спутником), или же это движение осуществляется с помощью поворотного устройства. Кроме двух стандартных координат  $x$  и  $y$ , добавляются спектральная координата и интенсивность спектральной линии, что обеспечивает 4D-размерность пространства данных. Если же гиперспектрометр находится в покое, то так как съем данных с регистрирующего устройства гиперспектрометра происходит кадрами, накапливаемыми на регистрирующем устройстве за определенное время, то в этом случае (вместо координаты  $y$ ) возникает координата  $t$  – время, т.е. появляется возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе поверхности. То есть 4D-размер-

ность образуется координатой  $x$ , спектральной координатой – длиной волны  $\lambda$ , интенсивностью спектральной линии  $I$  и временем  $t$ .

В первой главе настоящей книги рассмотрены способы и средства дистанционной съемки в оптическом диапазоне. Демонстрируются преимущества использования многозональной мультисенсорной съемки, позволяющей значительно повысить эффективность дистанционного анализа как изображений, так и процессов горения и взрыва. Во второй главе рассмотрены оптико-электронные приборы, такие как отечественная линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона и УФ сенсор, разработанные и созданные в АО «НПЦ «Реагент». Следующие главы посвящены результатам изучения процессов горения и взрыва, в том числе и с помощью оптоэлектронных приборов. В третьей главе представлены результаты изучения закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 4D-спектроскопии и цветной скоростной кино съемки. В четвертой главе проведено исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен, методом скоростной кино съемки. Рассмотрены режимы распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования методом скоростной кино съемки. Проанализировано возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом. Установлены закономерности взаимодействия сферических пламен водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом. Исследованы особенности термического воспламенения в газовых вихрях. *Установлено, что однородное воспламенение в объеме не имеет места, а имеет место воспламенение нагретой химически активной поверхностью. Показано, что учет реакции развития цепей на поверхности позволяет осуществить качественное моделирование возникновения локальных очагов воспламенения с использованием системы уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора. Установлено, что качественное рассмотрение с использованием приближенной теории скорости пламени приводит к выводу, что уравнение, полученное для нераспределенной задачи, качественно справедливо в рамках ошибки эксперимента для воспламенения, которое начинается с возникновения локального очага на наиболее химически активном участке поверхности и последующего распространения пламени.* Можно показать также, что в диффузионной области обрыва цепей, где нижний предел превышает 10 Торр и имеет место неоднородное воспламенение с заметным разогревом, уравнение предела, полученное для однородного воспламенения, также справедливо в рамках ошибки эксперимента.

В пятой главе описано использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40%  $H_2$  – воздух в присутствии металлической платины. В шестой главе 4D-спектроскопия и скоростная кино съемка применены для установления газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламен через препятствия. Исследованы газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через

одиночные отверстия и мелкоячеистые препятствия. Установлены закономерности проникновения пламен разбавленных смесей метана с кислородом через одиночное отверстие в плоском препятствии, диффузор, конфузор и комбинированные препятствия. Выявлены факторы, определяющие длину скачка пламени после проникновения через малое отверстие. Установлены спектральные особенности излучения метано-кислородных пламен в условиях проникновения через препятствия.

В седьмой главе описано установление основных закономерностей 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. Изучено горение смесей водород – воздух и водород – метан – воздух над поверхностью палладия, воспламенение смесей водород – углеводород ( $C_1-C_6$ ) – воздух над поверхностью палладия при давлениях  $1 \div 2$  атм. Установлены закономерности и осуществлено численное моделирование воспламенения смесей водород – кислород и водород – метан – кислород нагретыми проволочками при низком давлении. Восьмая глава посвящена установлению закономерностей горения смесей дейтерия с воздухом и дейтерия с монооксидом углерода и воздухом. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси  $D_2 +$  воздух над дейтеридом родия заметно ниже, чем нижний предел смеси  $H_2 -$  воздух над гидридом родия; таким образом,  $D_2$  более горюч, чем  $H_2$  над родием при давлении выше 1 атм; пределы каталитического воспламенения даже ниже  $20^\circ C$ , хотя скорости пламени водород – воздух и температура пламени в смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий – воздух. Природа обнаруженного кинетического обратного изотопного эффекта определяется высокой активностью дейтерида родия по отношению к реакции окисления дейтерия. Впервые проведены экспериментальные исследования горения смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух над металлом Rh/Pd при общем давлении  $1 \div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $25-300^\circ C$  с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры. Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях  $1-2$  атм и температурах  $25-300^\circ C$  с использованием гиперспектрометров в интервале  $400-1650$  нм и высокоскоростной киносъемки. Показано, что начальный очаг воспламенения  $D_2 + CO +$  воздух возникает на поверхности катализатора; в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного очага изменяется. Установлено, что периоды задержки каталитического воспламенения только увеличиваются с понижением температуры, что, связано с адсорбцией монооксида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе, при этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя CO при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу. Впервые получены видимый и инфракрасный спектры горения смесей  $D_2 - CO -$  воздух. Показано, что температурные зависимости пределов каталитического

воспламенения смесей водород/дейтерий – воздух над палладием определяются скоростями диффузии дейтерия и водорода в палладию и различной реакционной способностью фаз в системе палладий – дейтерий.

Впервые экспериментально определены температуры каталитического воспламенения смесей  $(60\div 90\% \text{D}_2 + 40\div 10\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия (Pd) при давлениях  $1\div 2$  атм в температурном диапазоне  $20\div 300^\circ\text{C}$  в статических условиях. Установлены границы области каталитического воспламенения смесей  $(70\text{--}90\% \text{D}_2 + 30\text{--}10\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{O}_2$  над металлическим Pd. При этом имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при  $70\% \text{D}_2$ , но он отсутствует при  $\geq 65\% \text{D}_2$ . При содержании  $\text{D}_2 \leq 5\%$  происходит только медленная поверхностная реакция. С использованием безразмерных уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха качественно проиллюстрировано образование хаотических структур нагретых дисперсных частиц, которое определяется особенностями тепловыделения и переноса массы в реагирующем газе. С помощью метода электронной микроскопии, примененного совместно с РФА, исследовано изменение морфологии поверхности благородных металлов под действием воспламенений смесей  $\text{H}_2/\text{D}_2 - \text{воздух}$ .

Впервые проведены экспериментальные исследования горения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода на воздухе над металлическим палладием при общем давлении  $1\div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $20\div 200^\circ\text{C}$  с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностью благородного металла от температуры. Проведено сравнение закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода в воздухе над поверхностями металлических палладия и родия при давлениях  $1\text{--}2$  атм и температурах  $25\text{--}300^\circ\text{C}$  с использованием одновременной регистрации давления, сопротивления металлического образца и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости содержания CO от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  и  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки. Вместе с тем, температурные зависимости содержания CO от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  и  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия качественно различаются; добавки CO более эффективно влияют на горение дейтерия. Установлено, что вблизи нижнего предела каталитического воспламенения НПКВ смесей  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия в интервале температур  $60\text{--}100^\circ\text{C}$  наблюдается режим двукратного воспламенения. При этом периоды задержки первого воспламенения составляют менее 0.1 секунды, а второго воспламенения – несколько секунд. Обсуждаются факторы, ответственные за это явление.

В девятой главе описаны и интерпретированы эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при  $200\text{--}300$  Торр навстречу потоку горючего газа, генерируемого вентилятором которые, показали, что как средняя скорость пламени, так и длина «скачка пла-

мени» через отверстие в плоском препятствии увеличиваются с увеличением скорости встречного потока непрореагировавшего горючего газа, т.е. встречный поток горючего газа от вентилятора ускоряет пламя. Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр в спутном потоке горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что средняя скорость пламени увеличивается при наличии спутного потока исходного горючего газа. Распространение пламени через отверстия в плоских препятствиях сопровождается возникновением закрученного пламени и больших вихрей. Экспериментально установлено, что препятствие в виде полусферы, направленное выпуклой частью в направлении распространяющегося пламени, обладает «фокусирующим» эффектом относительно длины «скачка пламени». Препятствие, ориентированное в противоположном направлении, не дает такого эффекта. Эти особенности были качественно смоделированы с учетом распределения плотности и скорости газа по диаметру реактора, создаваемого вентилятором. Полученные результаты важны для решения задач обеспечения взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

В десятой главе рассмотрены особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями в объемах сложной геометрии. Экспериментально показано, что фронт пламени разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр не образует вихря фон Кармана после препятствия цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. В перфорированном цилиндре образуются локальные очаги первичного воспламенения на его внутренней поверхности. При моделировании были учтены основные наблюдаемые особенности распространения фронта пламени через препятствие: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие образования вихря за препятствием при распространении пламени. Показано, что качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие режима распространения пламени в реагирующем потоке. Эта модель также иллюстрирует возникновение локальных первичных очагов воспламенения на внутренней поверхности препятствия.

Экспериментально показано, что фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр, распространяющийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. Численные оценки на основе акустического приближения уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволили учесть основную наблюдаемую особенность набегания фронта пламени на препятствие в форме цилиндра: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и ее отсутствие при распространении пламени.

Установлено, что модельный (горение метана) процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с дву-

мя отверстиями и легко воспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Показано, что предварительный численный расчет ожидаемых схем распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Установлены основные закономерности процесса взаимодействия встречных пламен метан – кислород в замкнутом цилиндрическом реакторе при иницировании искровым разрядом у торцов с помощью скоростной киносъемки. Установлено, что газодинамические факторы являются преобладающими при взаимодействии встречных пламен как в горячих продуктах сгорания, так и в исходной нестратифицированной смеси; в условиях неравномерной стратификации плотности двумерные вихри могут распространяться за пределы зоны взаимодействия встречных пламен. Установлено, что трехмерная модель, использованная в работе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной среде.

## Благодарности

Авторы признательны академику РАН проф. О. Ф. Петрову, проф. В. В. Голубу, проф. Е. Ф. Лебедеву, д.т.н. В. А. Зейгарнику (Объединенный институт высоких температур Российской академии наук), д.ф.-м.н. И. Д. Родионову (ФИЦ химической физики РАН им. Н. Н. Семёнова), к.ф.-м.н. Б. С. Сеплярскому, к.ф.-м.н. С. Г. Вадченко, к.т.н. Р. А. Кочеткову, к.ф.-м.н. В. И. Чернышу, к.т.н. В. А. Зеленскому, инженеру Г. И. Цветкову (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А. Г. Мержанова), инженеру А. Б. Анкудинову (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова) за их постоянную помощь и поддержку и ювелиру Е. А. Батурину за образцы высокого качества.

# Глава 1. Методы исследования процессов горения и взрыва на основе совместного применения гиперспектральных технологий и цветной скоростной киносъемки

## Аннотация

*Рассмотрены способы и средства дистанционной съемки в оптическом диапазоне. Демонстрируются преимущества использования многозональной мультисенсорной съемки, позволяющей значительно повысить эффективность дистанционного анализа как статических и динамических изображений, так и процессов горения и взрыва.*

**Ключевые слова:** *видеокамера, гиперспектрометр, тепловизор, УФ-сенсор, дистанционное зондирование, изображение, совмещение*

Начиная с семидесятых годов прошлого столетия дистанционные методы исследования в оптическом диапазоне претерпели значительные изменения. В частности, наряду с традиционно используемыми фото- и киносъемкой в черно-белом и цветном вариантах появились такие эффективные средства дистанционного зондирования, как спектральная, многоспектральная и гиперспектральная съемка. Соответственно, были разработаны и адекватные методы обработки, учитывающие спектральные особенности взаимодействия волн различных диапазонов с материалом зондируемых объектов и их морфологическую структуру. Укажем здесь лишь на методы спектрального синтеза, нейросетевые алгоритмы и метод главных компонент.

К оптико-электронным приборам, которые будут рассматриваться в этой главе, относятся гиперспектрометры и высокоскоростные цветные видеокамеры.

В экспериментах, которые рассматриваются в этой книге, одновременно применяются гиперспектрометры и скоростная цветная киносъемка. Совместное использование гиперспектральной технологии и скоростной цветной киносъемки позволяет исследовать как газодинамические параметры процессов горения и взрыва, так и получать спектральные характеристики исходящего излучения, инициированного процессами горения и взрыва, что позволяет делать выводы о происходящих химических реакциях и разрабатывать новые методы управления горением. Такое совместное мультисенсорное изучение процессов горения и взрыва обладает синергетическим эффектом.

Схема типичного лабораторного эксперимента с совместным использованием гиперспектрального сенсора и скоростной цветной видеокамеры показана на рис. 1.1. Здесь 1 – реактор, в котором происходит процесс горения или взрыва, 2 – оптическое окно из лейкосапфира, позволяющее пропускать излучение в диапазоне длин волн 200–6000 нм, 3 – узкая полоса, регистрируемая гиперспектрометром, 4 – гиперспектрометр, 5 – скоростная цветная видеокамера.

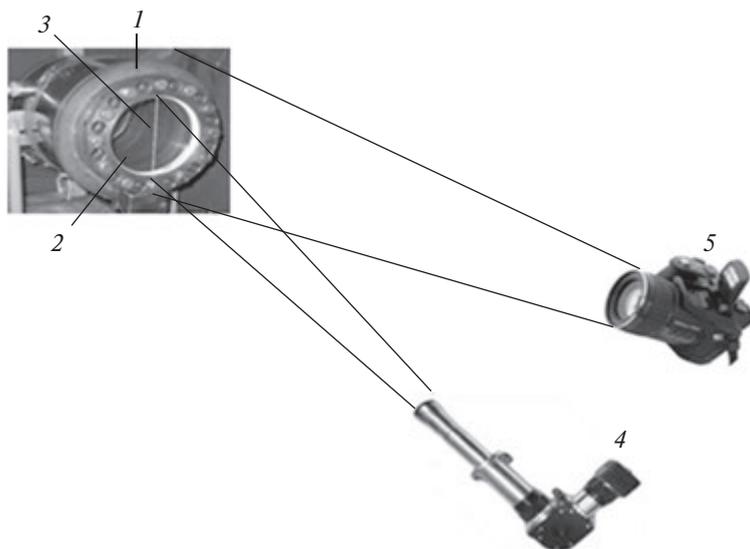


Рис. 1.1. Схема эксперимента по совместному использованию гиперспектрометра и скоростной киносъемки для изучения процессов горения и взрыва



Рис. 1.2. а – Видеокамера Casio Exilim F1 Pro; б – видеокамера Phantom

В настоящее время имеется большой выбор коммерческих цветных видеокамер. В работах, представленных в этой книге, использовались цветные скоростные камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров –  $60 \div 1200$  1/с) и Phantom (частота кадров до 10000 1/с), показанные на рис. 1.2.

Поскольку гиперспектральная методика, в отличие от скоростной цветной киносъемки, не нашла еще широкого применения в исследованиях процессов горения и взрыва, то рассмотрим ее суть более подробно на основе конструкций гиперспектрометров, разработанных АО «Научно технический центр «Реагент» (АО «НТЦ «Реагент») [1–5]. В следующей главе будут рассмотрены более подробно разработки АО «НТЦ «Реагент» в области гиперспектральных технологий.

Гиперспектрометром называется прибор, осуществляющий съемку изображения исследуемого объекта, причем для каждого пикселя этого изображения

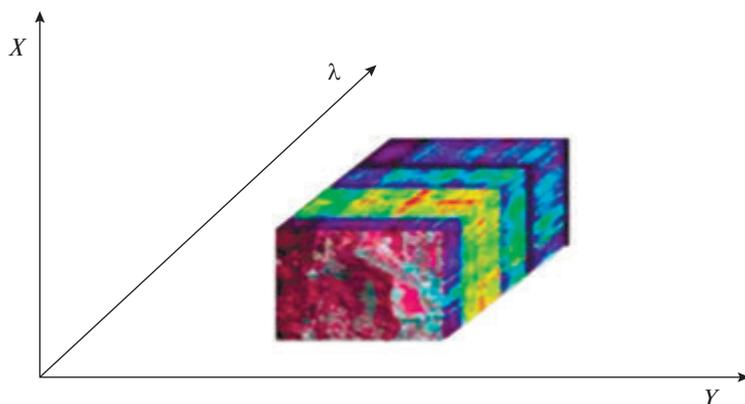


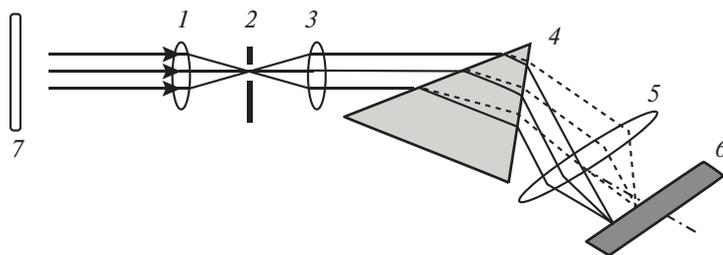
Рис. 1.3. Гиперспектральный куб

регистрируется спектр яркости исходящего излучения в заданном диапазоне длин волн электромагнитного излучения. Спектр яркости представляется ограниченным набором спектральных каналов с заданными полосами пропускания. Обычно гиперспектрометры имеют сотни и тысячи спектральных каналов, что позволяет получать подробную информацию о спектральных характеристиках исследуемых объектов. Результатом гиперспектральной видеосъемки является гиперкуб (рис. 1.3) – четырехмерный массив данных, две из координат которого соответствуют пространственным координатам, третья – номеру спектрального канала, а четвертая – интенсивности исходящего от изучаемого объекта излучения. В традиционных измерениях дистанционного гиперспектрального зондирования с помощью авиационного или космического носителя вторая пространственная координата излучения образуется перемещением гиперспектрометра носителем. В случае лабораторных экспериментов, в которых исследуются процессы горения и взрыва, гиперспектрометр неподвижен, но так как съем данных с регистрирующего устройства гиперспектрометра происходит покадрово, то в результате возникает четвертая координата – время  $t$ .

Поскольку гиперспектрометр предназначен для получения как изображения, так и спектральных характеристик исследуемого объекта, то он сочетает в себе параметры, типичные как для спектральных приборов (спектральное разрешение), так и для средств регистрации изображений (пространственное разрешение), а также общие для них (чувствительность, отношение сигнал/шум и т. п.).

В данной главе рассматриваются гиперспектрометры типа *push broom*, которые регистрируют узкую полосу излучающего, отражающего или рассеивающего излучение объекта. Типичная оптическая схема такого гиперспектрометра показана на рис. 1.4.

Объектив 1 формирует на диафрагменном узле изображение объекта, из которого щелью 2 вырезается узкая пространственная полоса, которой на объекте исследования будет соответствовать полоса 7. Далее полученное изображение узкой полосы с помощью коллиматора 3 направляется на диспергирующий элемент 4 (спектроразделитель). В качестве спектроразделителя в гиперспектроме-



**Рис. 1.4.** Оптическая система призмного гиперспектрометра: 1 – входной объектив, 2 – диафрагменный узел со щелью, 3 – коллиматор, 4 – диспергирующий элемент (призма), 5 – проекционный объектив, 6 – фотоприемная матрица, 7 – узкая пространственная полоса, выделяемая на объекте щелью 2

трах, используемых для проведения экспериментов, описанных в этой книге, применяются призмные спектроделители и спектроделители на основе дифракционной решетки. После спектроделителя изображение с помощью проекционного объектива 5 направляется на фотоприемную матрицу 6.

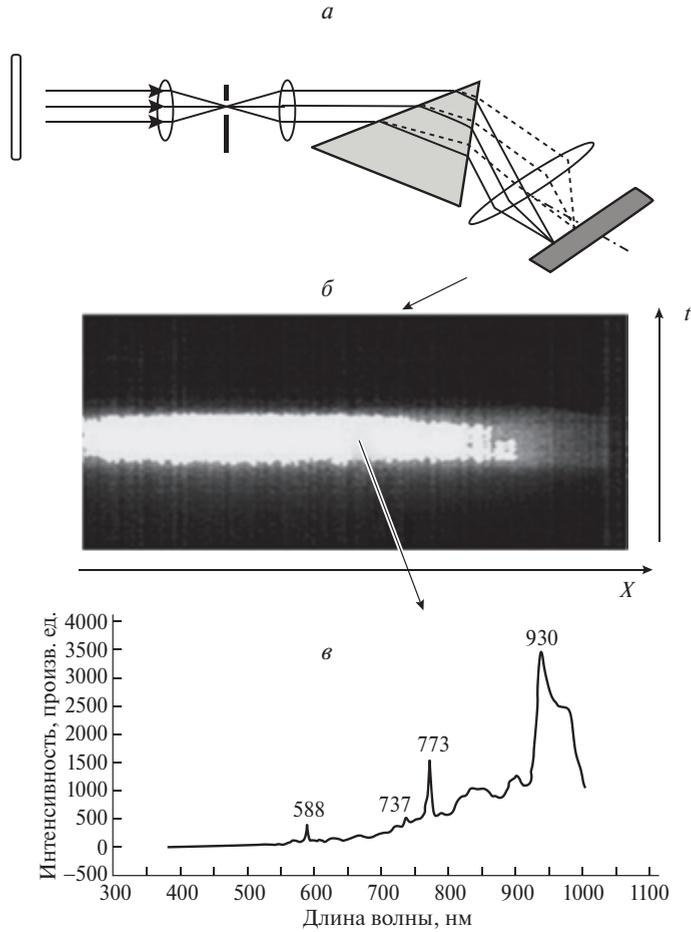
Регистрация изображения производится на двумерную фотоприемную матрицу, по одной координате которой фиксируется пространственная координата  $x$  (вдоль узкой полосы регистрируемой поверхности), а по другой – спектральная  $\lambda$ . В каждой ячейке этой матрицы регистрируется интенсивность спектральной линии  $\lambda$ . Как уже было указано выше, в случае лабораторных экспериментов по изучению процессов горения и взрыва гиперспектрометр неподвижен, но так как съем данных с регистрирующего устройства гиперспектрометра происходит кадрами, то в результате образуется четвертая координата – время  $t$ .

Принцип получения гиперспектрального изображения поясняется рис. 1.5 на примере призмного гиперспектрометра.

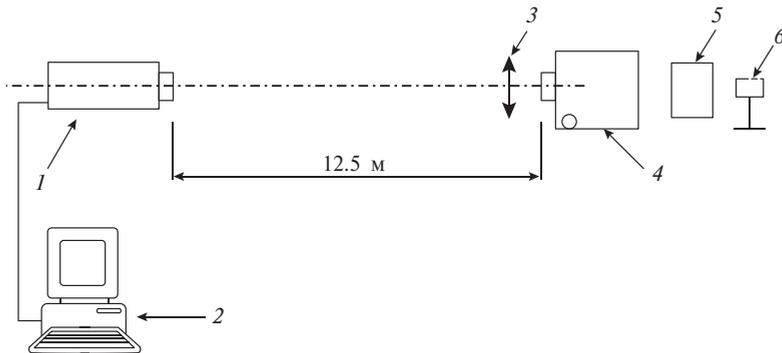
При анализе результатов гиперспектральных измерений большое значение имеет разрешение приборов (как спектральное, так и пространственное). Для оценки разрешающей способности гиперспектрометра можно использовать в качестве критерия размер элемента фотоприемной матрицы. При идеальной оптической схеме и идеальном спектроделителе именно этот размер будет определять и спектральное, и пространственное разрешение. Однако в реальном случае оптическая схема и неидеальности механической конструкции вносят свои искажения, и поэтому следует экспериментально определять спектральное и пространственное разрешение и проводить исправление дисторсий типа «smile».

Так как при использовании гиперспектрометров для изучения процессов горения и взрыва основное внимание уделяется измерению спектральных характеристик, то в этой главе мы рассмотрим только вопросы спектральной калибровки и определения спектрального разрешения гиперспектрометра. Для подробного ознакомления с этими вопросами можно обратиться к работам [6–10].

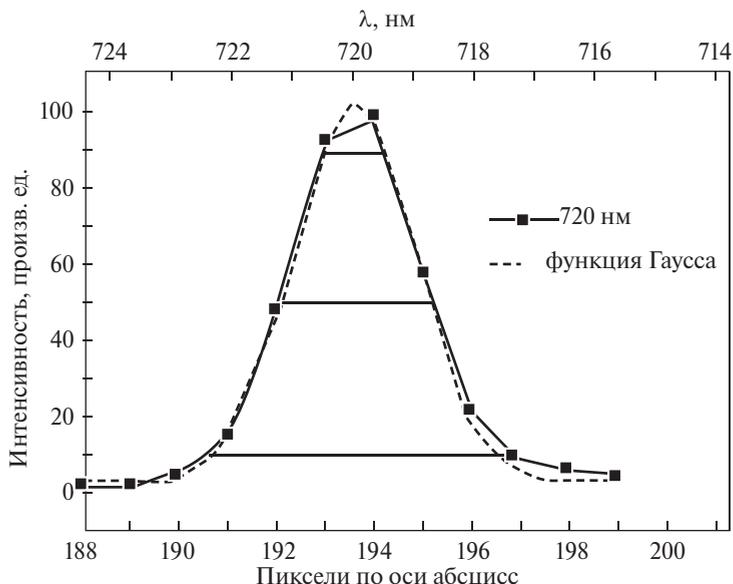
Рассмотрим калибровку гиперспектрометра в лабораторных условиях при использовании монохроматора [7, 8]. Для лабораторного исследования гиперспектрометра используют установку, показанную на рис. 1.6.



**Рис. 1.5.** Принцип получения спектральной информации гиперспектрометром: *a* – оптическая система гиперспектрометра; *б* – гиперкуб; *в* – спектр излучения в выбранной точке



**Рис. 1.6.** Экспериментальная установка по определению спектрального и пространственного разрешения гиперспектрометра: *1* – гиперспектрометр, *2* – ЭВМ, *3* – коллимирующая линза, *4* – монохроматор МДР-41, *5* – конденсор, *6* – лампа



**Рис. 1.7.** Функция распределения изображения точечного монохроматического источника для длины волны 720 нм

Монохроматор формирует на входе гиперспектрометра световой поток в очень узком диапазоне длин волн ( $\ll 1$  нм). На рис. 1.7 функция распределения изображения точечного монохроматического источника показана как в зависимости от номера пикселя (нижняя ось абсцисс), так и от длины волны в нм (верхняя ось абсцисс). Ширина сечения обычно измеряется либо на уровне 50% высоты измеряемого распределения (критерий 50%-ного уровня) и называется шириной на половине высоты, сокращенно ШПВ, либо на каком-либо выбранном другом уровне (в качестве таких уровней обычно используются значения 5, 10 или 90%).

В данной работе также использовался критерий Рэлея, и было показано, что как СРС, так и пространственное разрешение гиперспектрометра, определенные как ШПВ и по критерию Рэлея, довольно близки друг к другу.

С помощью монохроматора была произведена абсолютная калибровка оси абсцисс, при этом каждому пикселю по этой оси было приписано определенное значение длины волны в нм. Пунктирной линией показана аппроксимация измеренного распределения функцией Гаусса (рис. 1.7) в виде:

$$J = J_0 + \frac{A}{w * \sqrt{\pi/2}} * e^{-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2},$$

где  $J$ ,  $A$  и  $J_0$  – интенсивность, амплитуда сигнала и фоновая интенсивность,  $x$  –  $I$  или  $X$  координата,  $x_c$  – положение максимума функции  $w$  – среднеквадратическое отклонение. В табл. 1 приведены параметры функции Гаусса, аппрок-

**Таблица 1.** Параметры функции Гаусса, аппроксимирующей функцию распределения изображения точечного монохроматического источника в пикселях и нм

| Значения параметров | $A$    | $w$   | $J_0$ | $x_c$  |
|---------------------|--------|-------|-------|--------|
| В пикселях          | 320.74 | 2.566 | 2.45  | 193.61 |
| В длинах волн (нм)  | 232.85 | 1.86  | 2.45  | 720    |

**Таблица 2.** Ширина  $\lambda$ -сечения для различных уровней интенсивности (рис. 1.9) в пикселях и нм

| Значение уровня | 10% | 50% | 90% |
|-----------------|-----|-----|-----|
| В пикселях      | 6.1 | 3.1 | 1.2 |
| Длины волн, нм  | 4.6 | 2.3 | 0.9 |

симирующей функцию распределения изображения точечного монохроматического источника в пикселях и нм.

Из рисунка видно, что экспериментально функция распределения изображения точечного монохроматического источника для длины волны 720 нм хорошо описывается функцией Гаусса, параметры которой приведены в таблице 1 в единицах математических пикселей и соответствующих им длин волн в нм. Дробные значения пикселей появились чисто математически, так как для удобства мы считаем измеряемую функцию распределения непрерывной.

В табл. 2 приведены ширины  $\lambda$ -сечений (см. рис. 1.7) для значений интенсивности  $J = 10, 50$  и  $90\%$  (эти уровни показаны на рисунке сплошными горизонтальными линиями) в пикселях и в нм.

Приведенные характеристики достаточно полно описывают  $\lambda$ -сечение функции распределения изображения точечного монохроматического источника исследованного модуля.

Наиболее простой способ оценки спектральной калибровки каналов гиперспектрометра и оценки его разрешающей способности показан на примере бортового гиперспектрометра с мгновенным угловым полем зрения 3.5 градуса и основан на анализе измеренного спектра излучения ртутной лампы фирмы Newport [11, 12].

На рис. 1.8 представлен измеренный гиперспектрометром спектр ртутной лампы, а в табл. 3 приведены длины волн линий спектра, полученные по измерениям гиперспектрометра, и паспортные данные ртутной лампы, а также значения разности между соответствующими длинами волн. Из простого анализа дублета спектра ртути 576.67 и 578.85 можно заключить, что спектральное разрешение исследуемого прибора не хуже 1 нм.

Из табл. 3 следует, что среднеквадратичное отклонение длин волн, измеренных гиперспектрометром и задаваемых паспортом ртутной лампы, равно 0.19 нм. Таким образом, неопределенность истинного положения экспериментальных линий меньше ширины спектрального канала (1.2 нм), что свидетельствует о правильности заложенных в проектирование гиперспектрометра условий и его хорошее техническое исполнение.

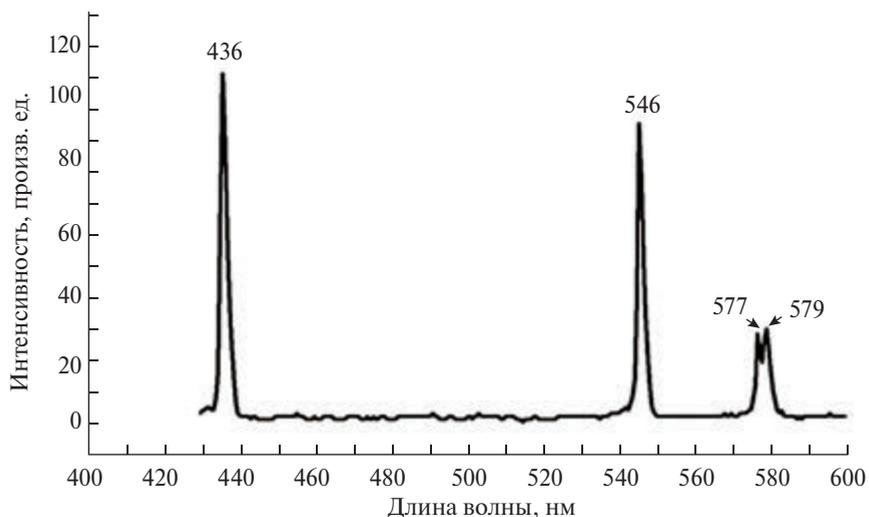


Рис. 1.8. Спектр ртутной лампы, измеренный гиперспектрометром

Таблица 3. Значения длин волн спектра ртутной лампы, измеренного гиперспектрометром, длины волн эталонной ртутной лампы (6035) и их разность

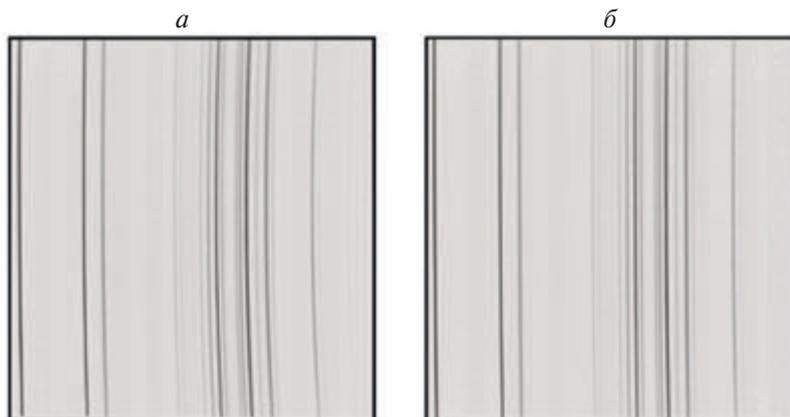
| № п/п. | Длины волн, измеренные гиперспектрометром, нм | Длина волны спектральных линий ртутной лампы, нм | Разность соответствующих длин волн, нм |
|--------|---|--|--|
| 1      | 436.01  | 435.82   | 0.13                                   |
| 2      | 545.97  | 545.52   | 0.45                                   |
| 3      | 576.67  | 576.12   | 0.55                                   |
| 4      | 578.85  | 579.07   | 0.22                                   |

Кроме того, для каждого гиперспектрометра выполнялись калибровочные процедуры коррекции спектральных и пространственных дисторсий, одна из которых показана на рис. 1.9 для бортового гиперспектрометра с мгновенным угловым полем зрения  $3.5^\circ$  [11]. Пример того, как на основе калибровочных процедур происходит исправление спектральных дисторсий, показан на рис. 1.9.

В результате коррекции дисторсий величина отклонения линий спектральной интенсивности от прямой составила несколько десятых долей пиксела. Более подробно вопросы калибровки спектрального и пространственного разрешения гиперспектрометров рассмотрены в работах [7, 10].

### Выводы к главе 1

В настоящей главе рассмотрены дистанционные методы исследования процессов горения и взрыва на основе совместного применения гиперспектрометрической технологии и цветной скоростной кинесъемки. Подробно рассмотрен вопрос особенностей гиперспектральной технологии примени-



**Рис. 1.9.** Исправление дисторсии (распределение спектральной интенсивности линий ртутной лампы): *а* – исходное распределение; *б* – откорректированное распределение

тельно к изучению процессов горения и взрыва. Отмечается, что совместное использование гиперспектрометров и скоростной цветной киносъемки позволяет исследовать как газодинамические параметры процессов горения и взрыва, так и получать спектральные характеристики исходящего излучения, инициированного процессами горения и взрыва, что дает возможность делать прелположения о происходящих химических реакциях. Такое совместное мультисенсорное изучение процессов горения и взрыва, очевидно, обладает синергетическим эффектом.

### Литература к главе 1

1. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д. Линейка авиационных гиперспектрометров ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного диапазонов // Оптический журнал. 2016. № 4. Т. 83. С. 54–62.
2. 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. 2014. 16 с.
3. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И.П. Разработка и исследование гиперспектрометра ближнего инфракрасного диапазона БИК1. Препринт ИКИ РАН Пр-2182. 2017. 22 с.
4. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И.П. Бортовой узкоугольный гиперспектрометр, работающий в режиме перенацеливания // Оптический журнал. 2019. Т. 86. № 2. С. 62–67.
5. Воронцов Д. В., Орлов А. Г., Калинин А. П., Родионов А. И., Шилов И. Б., Родионов И. Д., Любимов В. Н., Осипов А. Ф. Использование гиперспектральных измерений для дистанционного зондирования Земли. Препринт ИПМех РАН № 702. 2002. 35 с.
6. Воронцов Д. В., Орлов А. Г., Калинин А. П., Родионов А. И., Шилов И. Б., Родионов И. Д., Любимов В. Н., Осипов А. Ф., Зубков Б. В., Яковлев Б. А. Оценка спектрального и пространственного разрешения гиперспектрометра АГСМТ-1. Препринт ИПМех РАН № 704. 2002. 36 с.
7. Калинин А. П., Орлов А. Г., Родионов И. Д. Авиационный гиперспектрометр // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». 2006. № 3. С. 11–24.

8. *Воронцов Д. В., Егоров В. В., Калинин А. П., Орлов А. Г., Родионов И. Д., Родионова И. П.* Принципы обработки гиперспектральной информации и результаты летных испытаний прототипа авиационного гиперспектрометра // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». 2006. № 4. С. 27–37.

9. *Орлов А. Г.* Разработка и исследование авиационного гиперспектрометра видимого и ближнего ИК диапазонов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Институт космических исследований РАН. 2008. 163 с.

10. *Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И. П.* Бортовой гиперспектрометр с мгновенным угловым полем зрения 3,5 градуса. Препринт ИКИ РАН Пр-2186. 2018. 15 с.

11. *Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. П.* Гиперспектрометр ближнего инфракрасного диапазона 900–1800 нм // Оптический журнал Т. 84. № 10. 2017. С. 42–47.

## Глава 2. Разработки АО «Научно технический центр «Реагент» в области гиперспектральных технологий

### Аннотация

*Рассмотрены оптико-электронные приборы, а именно отечественная линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона и УФ-сенсор, разработанные и созданные в АО «НТЦ «Реагент». Регистрация гиперспектральных изображений производится фотоприемной КМОП-матрицей. Приведены основные технические характеристики сенсоров и примеры гиперспектральных RGB-изображений, полученных в ходе испытаний.*

**Ключевые слова:** гиперспектрометр, объектив, диафрагменный узел, диспергирующее устройство, фотоприемная матрица, призма, разрешение, сенсор

В настоящей главе представлена ретроспектива разработок в области гиперспектральных технологий, выполненных в АО «НТЦ «Реагент». В течение многих лет АО «НТЦ «Реагент» проводит работы по созданию гиперспектральной аппаратуры с необходимыми техническими характеристиками и наработкой опыта применения гиперспектральной технологии для обоснования необходимости ее масштабного внедрения (гиперспектрометрии высокого разрешения) в практику отечественного дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ). В настоящей главе представлены гиперспектральные приборы и технологии, разработанные в период с конца 90-х годов прошлого века по настоящее время. Созданные за этот период приборы охватывают диапазон от УФ (200 нм) до ближнего ИК (1700 нм). Эти приборы могут устанавливаться на воздушных и автомобильных носителях, включая малоразмерные (в том числе БПЛА). Они могут также использоваться в лабораторных и полевых условиях для решения различных как научных, так и прикладных задач. Список задач гиперспектрального зондирования чрезвычайно велик. Так, в частности, разработки АО НТЦ Реагент» использовались для анализа трасс газопроводов и нефтепроводов [1–4], поиска наркосодержащих растений (распознавание типов растительности с авиационных носителей) и т. п. [5, 6]. За последние годы гиперспектрометры, разработанные АО «НТЦ «Реагент», нашли широкое применение для исследования процессов горения и взрыва [7–9].

Рассмотрим последовательно разработки АО «НТЦ «Реагент» в области гиперспектральных технологий начиная с конца 1990 годов.

### 1. Авиационный гиперспектрометр АГСМТ-1

Гиперспектрометр АГСМТ-1 был разработан и сконструирован в АО «НТЦ «Реагент» в конце 90 годов прошлого века. Целью его создания была демонстрация технологической реализуемости задачи гиперспектрального зонди-

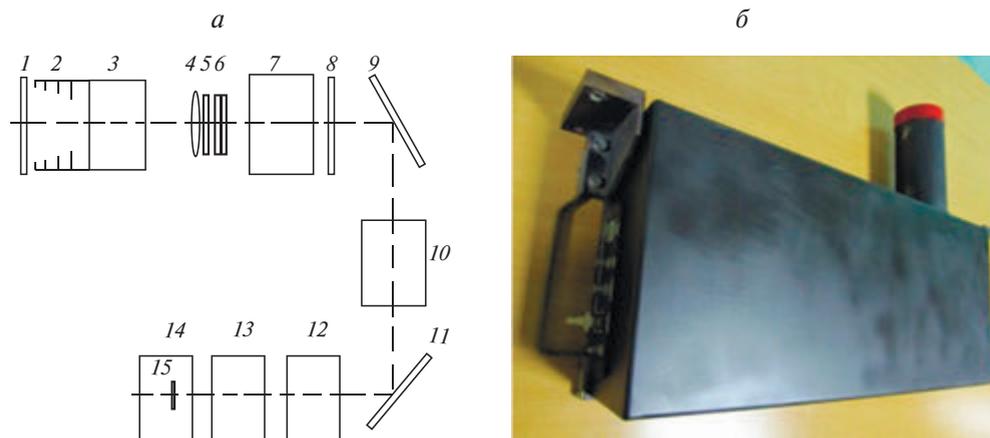


Рис. 1.1. *a* – Оптическая схема АГСМТ-1; *б* – фотография АГСМТ-1

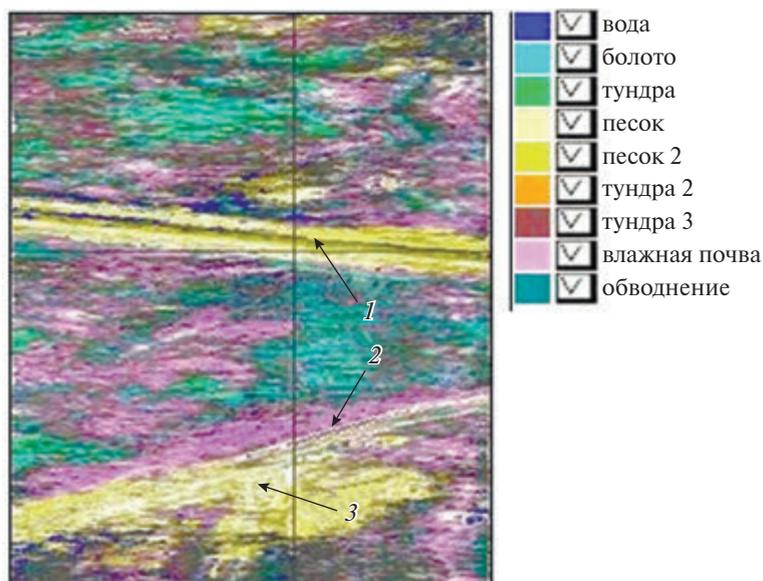
рования и проверка ее возможностей. Этот прибор является сложным оптико-электронным прибором по технологическим решениям, особенно в части обработки и интерпретации данных. В нем использованы стандартные компоненты. Следует отметить, что применение специализированных комплектующих в 2–3 раза повысило бы тактико-технические характеристики прибора, но при этом существенно возросла бы и его стоимость. Поэтому для демонстрационного варианта прибора были сознательно использованы компоненты, выбор которых ухудшил характеристики прибора в 2–3 раза. Для такого демонстрационного прибора главным было доказательство правильного выбора технологических решений на основе экспериментальной проверки его функционирования, что и было с успехом осуществлено в летных испытаниях [2–4].

Этот гиперспектрометр представляет собой набор отдельных модулей для разных поддиапазонов частот, работающих синхронно по полям зрения и съемки кадра и завязанных в единую бортовую систему. Эти модули охватывают следующие диапазоны частот: ультрафиолетовый (УФ)  $\lambda \sim 0.3\text{--}0.4$  мкм, первый диапазон видимого излучения  $\lambda \sim 0.43\text{--}0.7$  мкм, второй диапазон видимого излучения  $\lambda \sim 0.66\text{--}0.86$  мкм. Каждый модуль имеет входную апертуру диаметром 3 см и обладает полем зрения  $120 \times 1'$ .

Оптическая схема гиперспектрометра показана на рис. 1.1, *a*, а его фотография на рис. 1.1, *б*.

Здесь на рис. 1.1, *a*: 1 – иллюминатор, 2 – бленда, 3 – входной объектив, 4 – коллектор, 5 – входная щель, 6 – оптический фильтр, 7 – коллиматор, 8 – поляризатор матрица, 9 – дифракционная решетка, 10 – камерный объектив, 11 – отклоняющее зеркало, 12 – электронно оптический усилитель, 13 – проекционный объектив, 14 – видеокамера без объектива, 15 – фотоприемная матрица.

Более подробное описание гиперспектрометра можно найти в работе [1]. Проведенные лабораторные испытания гиперспектрометра [2] позволили оценить спектральное разрешение приборов, равное 2.3 нм, а угловое  $2.2 \times 10^{-3}$  рад.



**Рис. 1.2.** Пример авиационных измерений участка местности с трубопроводом и грунтовой дорогой

Этот гиперспектрометр позволил впервые в РФ реализовать реальные гиперспектральные измерения геотехнических систем (северные трубопроводы) при полете типового самолета аэрофотосъемщика (ИЛ-20, АН-30). При этом результативные измерения проводились и в сложных условиях сильной облачности и морозящего дождя при полете на высоте 1000 м (несколько ниже уровня облаков) [3, 4]. Типичные результаты измерений показаны на рис. 1.2. Цифрой 1 на рис. 1.2 обозначена грунтовая дорога, 2 – вышедшая на поверхность труба газопровода, 3 – вынос песка с трассы газопровода, приведший к оголению газопровода.

## **2. Проект гиперспектрометра дистанционного мониторинга высокого разрешения, предназначенного для малого космического аппарата «Астрогон Вулкан»**

Также в АО «НТЦ «Реагент» в конце 1990 гг. и начале 2000 гг. был разработан проект гиперспектрометра дистанционного мониторинга высокого разрешения, предназначенного для малого космического аппарата «Астрогон-Вулкан» [10–12]. Функциональная схема приборного комплекса аппарата «Астрогон-Вулкан», включающего гиперспектральный сенсор разработки АО «НТЦ «Реагент», представлена на рис. 1.3.

Приведем основные характеристики этого гиперспектрометра:

- количество спектрально-поляризационных каналов измерения > 1600;

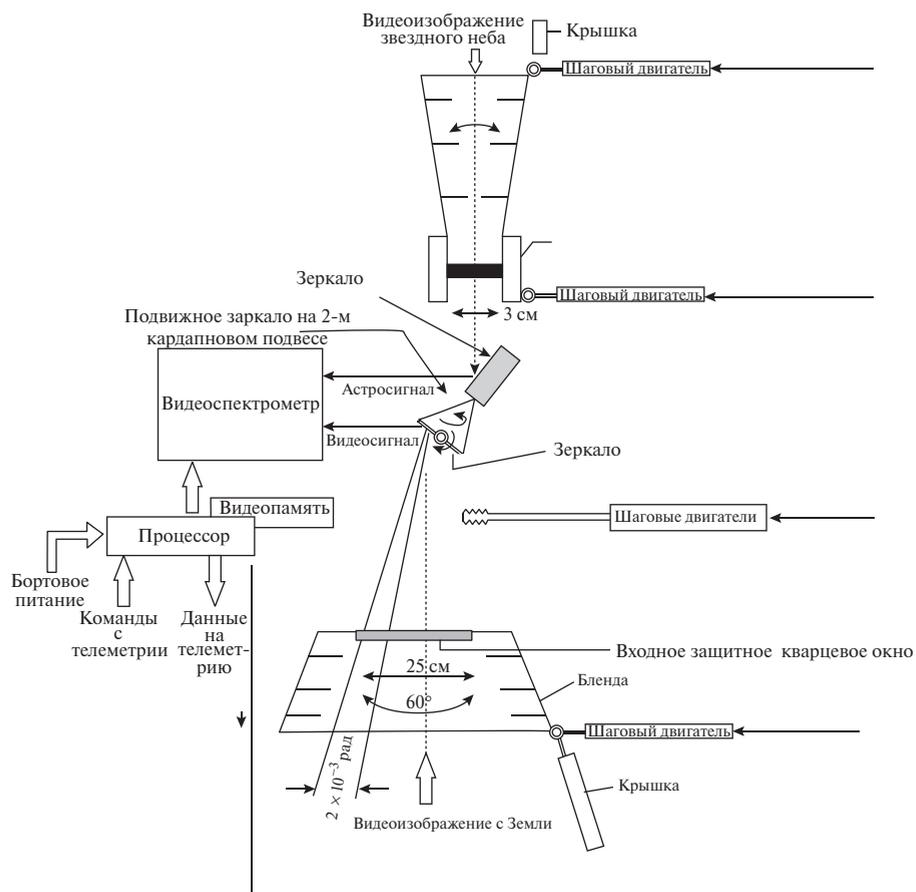


Рис. 1.3. Функциональная схема приборного комплекса малого космического аппарата «Астрон-Вулкан»

- гиперспектральный режим съемки осуществляется в каждом из шести спектральных диапазонов по программе, заданной с Земли или сформированной на борту;
- мгновенное поле зрения, град 0.36
- пространственное разрешение, м менее 3 м
- спектральное разрешение, нм 1 (для  $\lambda = 0.5$  мкм)
- входной диаметр объектива, мм 250–300
- разрешение фотоприемника, линий 500
- угловое разрешение фотоприемника, рад  $6 \times 10^{-6}$  (для  $\lambda = 0.5$  мкм)
- радиометрическое разрешение: в среднем не хуже 5% для максимального спектрального разрешения до 2.2 нм и пространственного до 3 м. Рассматривается возможность повышения его до 1%; в отдельных спектральных диапазонах или пространственных областях может быть доведена до 0.1%
- внешняя и внутренняя калибровки

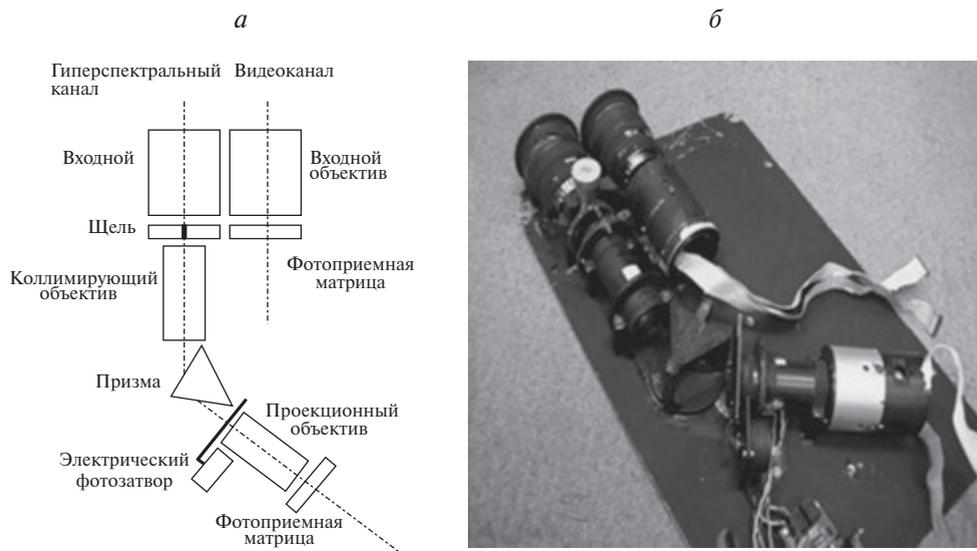


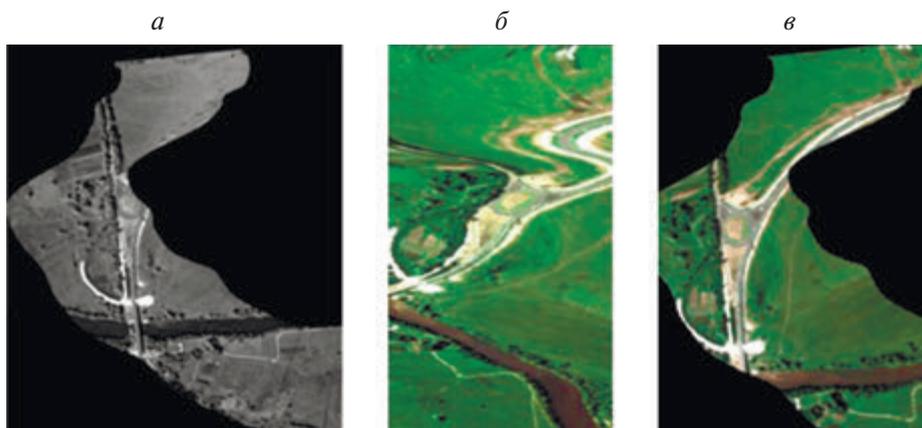
Рис. 1.4. а – Функциональная схема призмного гиперспектрометра; б – фотография гиперспектрометра без крышки

- температурный диапазон работы для посадочных мест –  $40 \div + 40^\circ\text{C}$
- температурный режим работы для оптико-механического блока  $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- объем магнитной памяти, Гбайт до 300
- скорость выдачи данных в радиолинию, Мбит/сек 120
- масса прибора в целом, кг не более 50
- пиковая потребляемая мощность, Вт 200
- срок эксплуатации в условиях полета, лет не менее 5

Гиперспектрометр космического базирования является эффективным средством дистанционного зондирования Земли, обеспечивающим решение широкого круга научных и практических задач. Среди таких новейших технологий, используемых в проекте, можно выделить применение акусто-оптических-программируемых фильтров, время-координатно-чувствительных детекторов, бортовых быстродействующих ЭВМ, устойчивых к сбоям. Гиперспектрометр предполагается устанавливать на малые космические аппараты, позволяющие значительно удешевить их запуск и эксплуатацию и, в конечном итоге, снизить стоимость получаемой информации. Информация, получаемая с помощью спутникового гиперспектрометра, позволит уверенно обнаруживать и изучать так называемые зоны «катастроф», эффективно решать многие важные с экономической и социальной точек зрения прикладные задачи.

### 3. Призмный гиперспектрометр с видеоканалом

В середине нулевых годов XXI века в АО «НПЦ «Реагент» был разработан макет призмного гиперспектрометра с видеоканалом [13], функциональная схема которого приведена на рис. 1.4.



**Рис. 1.5.** Пример геометрической коррекции гиперспектральных изображений: *а* – видеозображение корректируемого участка; *б* – исходное гиперспектральное изображение этого же участка; *в* – результат геометрической коррекции

Его основные параметры приведены ниже:

- спектральный диапазон 500–900 нм
- спектральное разрешение 1–10 нм
- пространственное разрешение  $1 \cdot 10^{-3}$  рад
- число независимых спектральных каналов 224
- отношение сигнал/шум более 100.

Наличие видеоканала и синхронных с ним съемок гиперспектрального сенсора позволили разработать способ устранения искажений изображений дистанционного зондирования, связанных со сложной траекторией движения носителя гиперспектрального сенсора [14, 15]. Пример исправления искажений гиперспектральных изображений показан на рис. 1.5.

#### **4. Бортовой гиперспектрометр видимого и ближнего инфракрасного диапазона с высоким пространственным разрешением**

Созданный в АО «НПЦ «Реагент» гиперспектрометр с высоким пространственным разрешением [16, 17] представлен на рис. 1.6. На рис. 1.6, *а* показан внешний вид гиперспектрометра, а на рис. 1.6, *б* его внутренний вид, *1* – собственно гиперспектрометр и *2* – цифровая видеокамера, которая служит как для привязки гиперспектральных данных к местности, так и для устранения искажений, связанных с динамикой движения носителя гиперспектрометра.

Ниже приведены характеристики гиперспектрометра.

- Поле зрения гиперспектрометра, град 15
- Поле зрения видеоканала, град 30
- Спектральный диапазон, нм 450–800
- Количество независимых спектральных каналов не менее 250
- Светосила, D/f 0.95

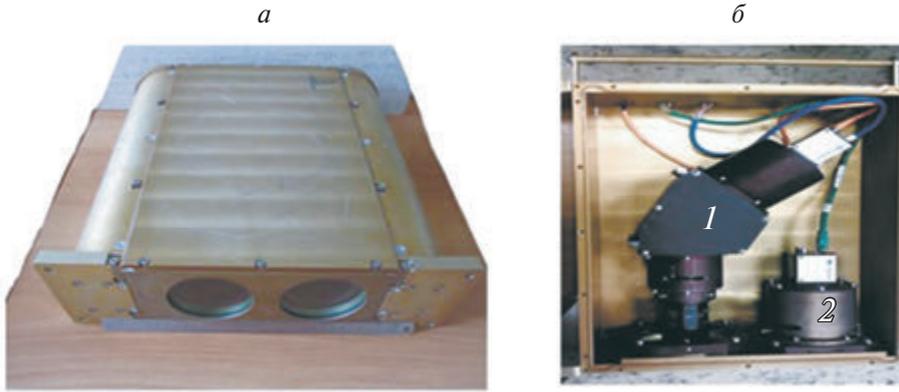


Рис. 1.6. Бортовой гиперспектрометр: а – внешний вид прибора; б – внутреннее устройство

- |  |                     |
|--|---------------------|
| • Пространственное разрешение,             | мрад не хуже 1      |
| • Отношение сигнал/шум                     | не менее 100        |
| • Максимальная скорость записи данных,     | 30 кадров в секунду |
| • Разрешение фоточувствительного элемента, | 1390 × 1040         |
| • Размер фоточувствительного элемента,     | мм 8.8 × 6.6 (2/3") |
| • Сетевой интерфейс                        | 1GbEthernet         |
| • Питание, В                               | 8–30                |
| • Потребляемый ток, мА                     | 240–1240            |
| • Потребляемая мощность, Вт                | 7–12                |

На рис. 1.7 приведено гиперспектральное изображение в RGB цветах небольшого поселка с прилегающими участками пашни, оставленной под пар (а), травянистых лугов (б), крышами домов (в) и асфальтированными дорогами (г), для которых на рис. 1.8 приведены соответствующие графики спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ). Они наглядно демонстрируют спектральные отличия различных исследованных объектов.

Из анализа рис. 1.8, а следует, что СПЭЯ убывает до длины волны 700 нм. В диапазоне 530–560 нм имеется небольшой подъем, связанный с некоторым зарастанием поля под паром растительностью и обусловленный повышенной отражательной способностью хлорофилла. В ближнем ИК график СПЭЯ сильно изрезан, что обусловлено поглощением солнечного излучения молекулами кислорода и парами воды. Аналогичная изрезанность СПЭЯ наблюдается и на других графиках рис. 1.8. рис. 1.8, б представляет собой классический образец спектра зеленой растительности с ярко выраженным пиком в области 530–560 нм, сильным поглощением излучения солнца в красной области спектра в диапазоне 650–690 нм и резким подъемом значений СПЭЯ в ближней инфракрасной области.

Среди антропогенных объектов можно выделить здание с красной металлочерепичной крышей (рис. 1.8, в) и полотно асфальтовой дороги (рис. 1.8, г). Красная крыша, как и следовало ожидать, характеризуется резким подъемом СПЭЯ в области 580–620 нм. Спектр отражения от асфальта характеризуется квазиэкспоненциальным спаданием. Он значительно отличается от других спектров отсутствием выраженных особенностей (спадов или пиков).



Рис. 1.7. Гиперспектральное RGB изображение поселка и его окрестностей

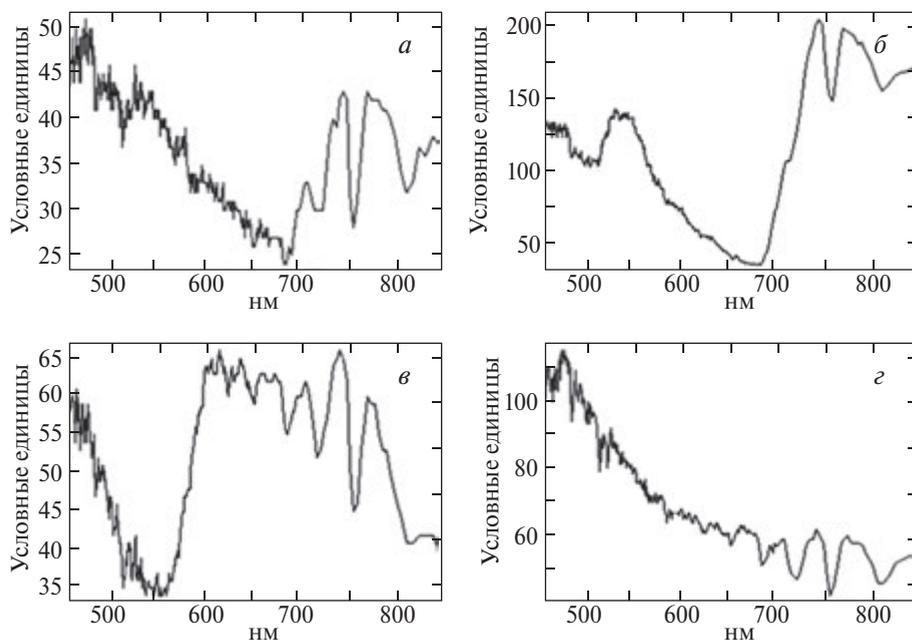


Рис. 1.8. Графики (ненормированные) спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ) в точках а, б, в и г рис. 1.7

Для демонстрации высокой пространственной разрешающей способности созданного гиперспектрометра приведем результат съемки просеки (дополнительно к основной задаче) в лесном массиве с линией электропередачи (ЛЭП), результаты которой в RGB цветах показаны на рис. 1.9. Именно высокое пространственное разрешение прибора позволило выделить на снимке провода ЛЭП, опоры и тени от них.



**Рис. 1.9.** Гиперспектральное RGB-изображение просеки в лесу с линией электропередачи, полученное с борта самолета

## 5. Многоракурсный гиперспектрометр

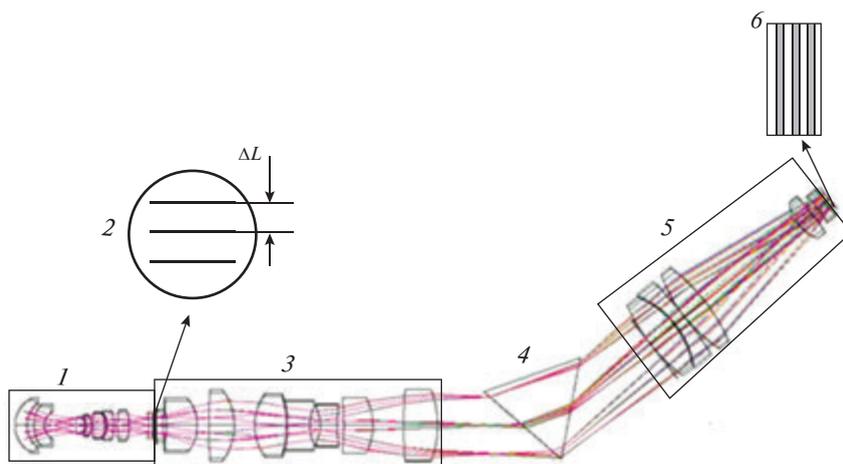
Следует отметить, что при гиперспектральной съемке высокого пространственного разрешения по объектам инфраструктуры со сложной пространственной структурой, например, по зданиям, разные ракурсы дают принципиально разный спектр. Например, съемка в надир, дает спектр материала крыши дома, а при съемке под углом спектр сигнала, восходящего от стен дома и окон. В результате усредненного описания ошибки будут уже в первом порядке. В связи с этим в АО «НТЦ «Реагент» был разработан проект многощелевого (или многоракурсного) гиперспектрометра [17, 18].

Продемонстрируем принцип действия многоракурсного гиперспектрометра на примере прибора, оптическая схема которого показана на рис. 1.10, *a* диафрагменный узел состоит из трех щелей. Отраженные, рассеянные или излучаемые фотоны от объекта попадают во входной объектив *1*, который формирует изображение объекта на многощелевом диафрагменном узле. Каждая щель выделяет изображение узкого участка объекта, видимого под разными углами, как это показано на рис. 1.11, на котором приведены три положения (*a*, *b* и *в*) гиперспектрометра при пролете носителя прибора над изучаемым объектом.

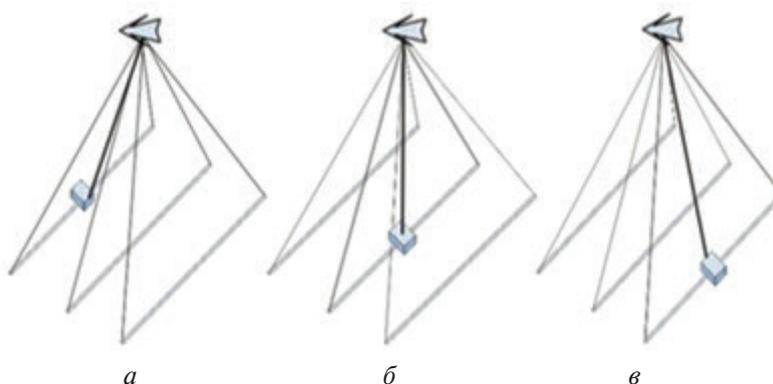
Далее эти три изображения проходят через коллиматор *3* попадают на призму *4*. После призмы разложенные по спектру изображения через проекционный объектив *5* попадают на матрицу фотоприемного устройства *6*, на которой формируются три независимых гиперспектральных изображения, так как каждая щель работает самостоятельно.

Ниже приведены исходные данные для многоракурсного гиперспектрометра.

- Спектральный диапазон, нм 450–900
- Полное поле зрения  $2\omega$ , град 40
- Количество щелей 3
- Фоточувствительный элемент матрица sCMOS,  $2560 \times 2160$ , размер пиксела 6.5 мкм,  $16.6 \times 14$  мм, спектр длинной стороны



**Рис. 1.10.** Ход световых лучей в трехщелевом гиперспектретре: 1 – входной объектив; 2 – дифрагменный узел; 3 – коллиматор; 4 – призма; 5 – проекционный объектив; 6 – фотоприемная матрица



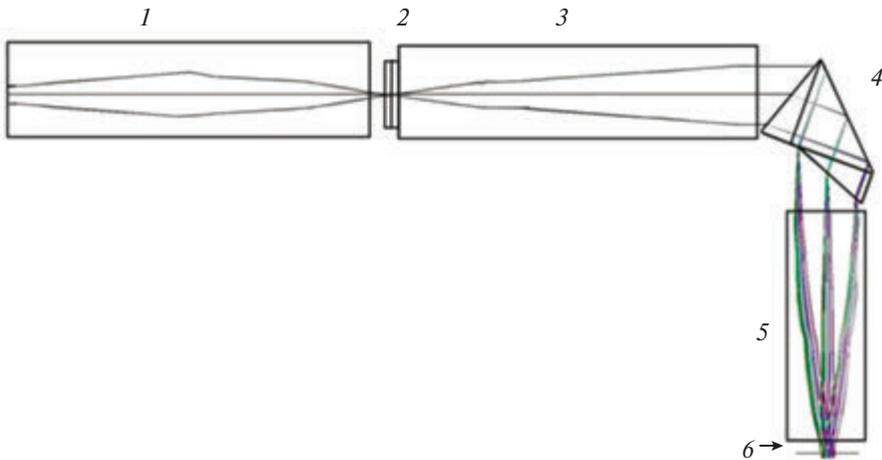
**Рис. 1.11.** Пролет многощелевого гиперспектретра над объектом

- Спектроразделитель призма
- Угловое разрешение, не более, мрад 1
- Спектральное разрешение  $\lambda/\delta\lambda$ , не хуже 0.4 (для длины волны 600 нм)
- Геометрическая светосила гиперспектретра, не менее (1/2.8)
- Коэффициент пропускания, не менее 0.5

Был изготовлен макет трехщелевого гиперспектретра, который продемонстрировал справедливость предложенной идеи.

## 6. Линейка гиперспектральных модулей

Накопленный в ходе предыдущих разработок опыт позволил создать линейку гиперспектретров диапазона 0.30–1.0 мкм, по своим основным так-



**Рис. 1.12.** Рассчитанный ход лучей в гиперспектральном модуле ВИД-ИКЗ (1 – входной объектив, 2 – диафрагменный узел со щелью, 3 – коллиматор, 4 – диспергирующий элемент, 5 – проекционный объектив, 6 – фотоприемная матрица)

тико-техническим характеристикам не уступающих аналогичным зарубежным образцам [19–20].

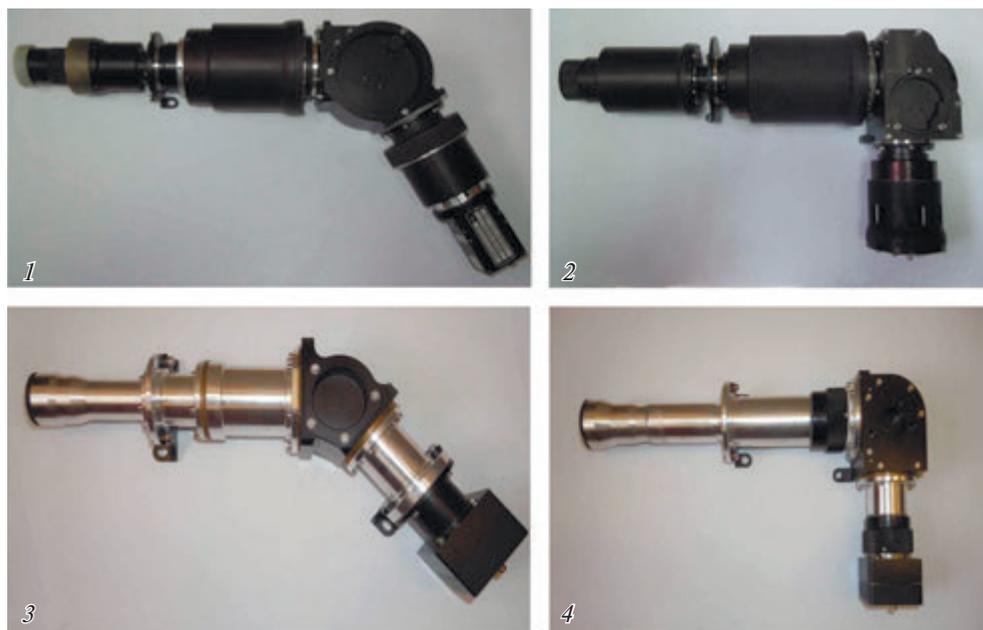
При проектировании гиперспектральных модулей диапазона 0.30–1.0 мкм перед разработчиками была поставлена задача получения максимально возможных значений по пространственному и спектральному разрешению при заданных величинах поля зрения. В связи с этим был использован подход, основанный на поиске различного рода компромиссных решений, что позволило найти оптимальный вариант конструкции, для которого была рассчитана оптическая система гиперспектральных модулей. В частности, было принято решение о создании нескольких гиперспектральных модулей с возможностью перекрытия всего указанного спектрального диапазона.

В ходе модельных экспериментов с помощью программы Zemax были выполнены расчеты хода лучей в гиперспектрометре и пятен рассеяния точки в плоскости фотоприемной матрицы на предмет оценки потенциальной пространственной разрешающей способности гиперспектральных модулей. На основе этих расчетов были выбраны конструкции гиперспектральных модулей. На рис. 1.12 показан ход лучей в одном из гиперспектральных модулей, (который в дальнейшем получил название ВИД-ИКЗ).

На рис. 1.13 представлены фотографии разработанных гиперспектральных моделей

В табл. 1 представлены характеристики всей разработанной и изготовленной линейки модулей гиперспектральных модулей.

Гиперспектральные комплексы снабжаются компактной системой бортовой обработки (предобработка, включающая калибровку, а также тематическую обработку) и хранения данных в реальном времени, интегрируются с навигационной системой борта и обеспечивают передачу данных в каналы связи. Комплексы адаптируются по требованию потребителя к конкретным носителям и целевым назначениям. Возможно как использование отдельных модулей,



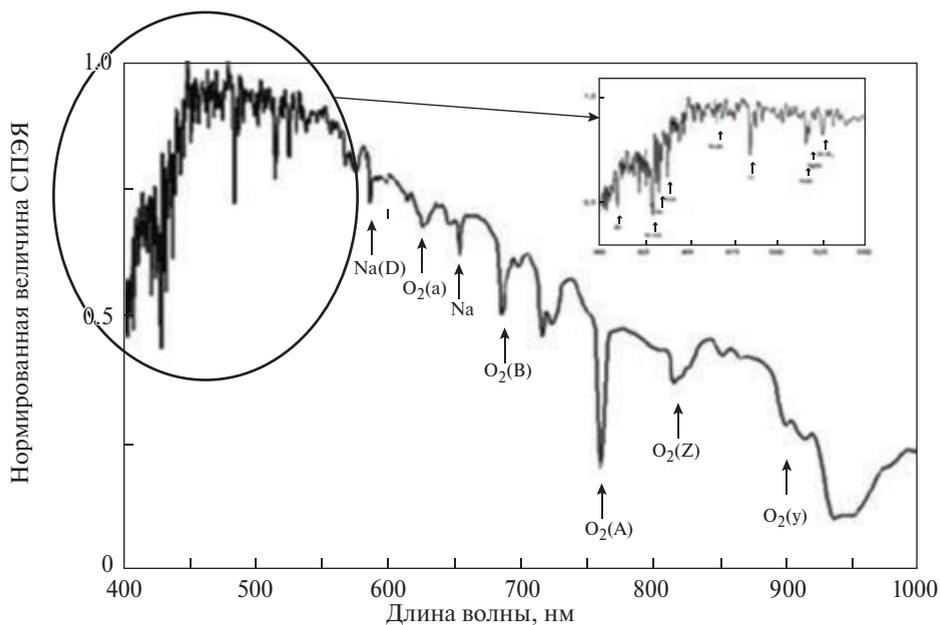
**Рис. 13.** Линейка гиперспектральных модулей: 1 – модуль УФ-ВИД (0.30–0.5 мкм); 2 – модуль ВИД-ИК1 (0.45–1.0 мкм) (с термостабилизацией); 3 – модуль ВИД-ИК2(4) (0.45–0.9 мкм); 4 – модуль ВИД-ИК3(2) (0.4–1.0 мкм)

**Таблица 1.** Характеристики гиперспектральных модулей

| № пп. | Характеристика                               | Гиперспектральные модули |                 |                |                |
|-------|--|--------------------------|-----------------|----------------|----------------|
|       |  | УФ-ВИД                   | ВИД-ИК1         | ВИД-ИК2        | ВИД-ИК3        |
| 1     | Спектральный диапазон, мкм                   | 0.35–0.55                | 0.45–1.0        | 0.45–0.9       | 0.4–1.0        |
| 2     | Угловое поле, град                           | 60                       | 60              | 20             | 35             |
| 3     | Пространственное разрешение с высоты 1 км, м | от 0,5                   |                 |                |                |
| 4     | Число каналов                                | до 500                   |                 |                |                |
| 5     | Частота кадров, 1/с                          | до 100                   |                 |                |                |
| 6     | Масса, кг                                    | 6.6                      | 11              | 1.95           | 3.2            |
| 7     | Габариты (Д × Ш × В), мм <sup>3</sup>        | 590 × 310 × 102          | 575 × 315 × 135 | 400 × 180 × 80 | 425 × 230 × 84 |

так и комплексов модулей с масштабируемой системой бортовой совместной обработкой данных.

В качестве демонстрации работы одного из гиперспектрометров линейки ВИД-ИК3 на рис. 1.14 представлен график нормированной спектральной плотности энергетической яркости рассеяния атмосферой солнечного излучения в точке изображения неба на этом снимке. Хорошо видны линии поглощения различных газов и аэрозолей природного и антропогенного происхождения.



**Рис. 1.14.** Нормированное значение спектральной плотности энергетической яркости рассеяния атмосферой солнечного излучения

Гиперспектрометр ВИД-ИКЗ активно применяется для изучения процессов горения и взрыва в лабораторных условиях [7–9]. На рис. 1.15 приведен спектр горения смеси 40% водород + воздух + 1%  $\text{CCl}_4$ , давление 1 атм вдоль красной линии (см. рис. 1.2 главы 1).

## 7. Узкоугольный гиперспектрометр видимого и ближнего инфракрасного диапазона с узлом сканирования

Для детального пространственного и спектрального анализа сенсором выбранного участка зондируемой поверхности либо малоразмерного объекта разработан узкоугольный гиперспектрометр видимого и ближнего инфракрасного диапазона с узлом сканирования на основе системы управления направлением визирования цели [21, 22].

Описываемый в работе гиперспектрометр построен по типу push-broom и его принципиальная схема (рис. 1.16) содержит входной объектив 1, щелевую диафрагму 2, коллиматор 3, диспергирующий блок 4 (призма), к которому крепится оптоэлектронный блок, включающий выходной объектив 5 и фотоприемное устройство 6 с матрицей. Основное отличие от обычного гиперспектрометра состоит в том, что перед входным объективом 1 размещен узел сканирования 9, снабженный блендой 8. Узел сканирования 9 и бленда 8 заключены внутри обтекателя 7.

В предлагаемом узкоугольном гиперспектрометре сканирующая система 9, схема которой показана на рис. 1.17, реализована на основе поворотной призмы

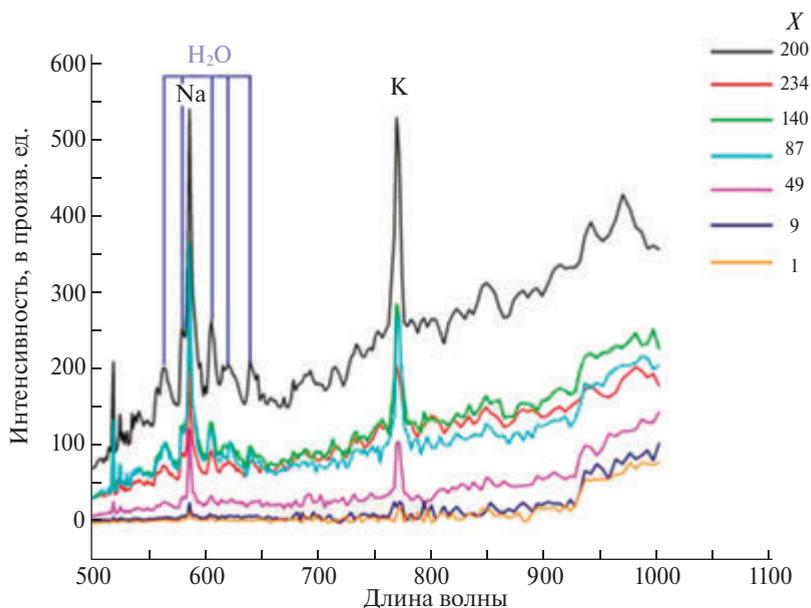


Рис. 1.15. Спектр горения смеси 40% водород + воздух + 1%  $\text{CCl}_4$ , давление 1 атм вдоль узкой полосы 3 (см. главу 1, рис. 1.2)

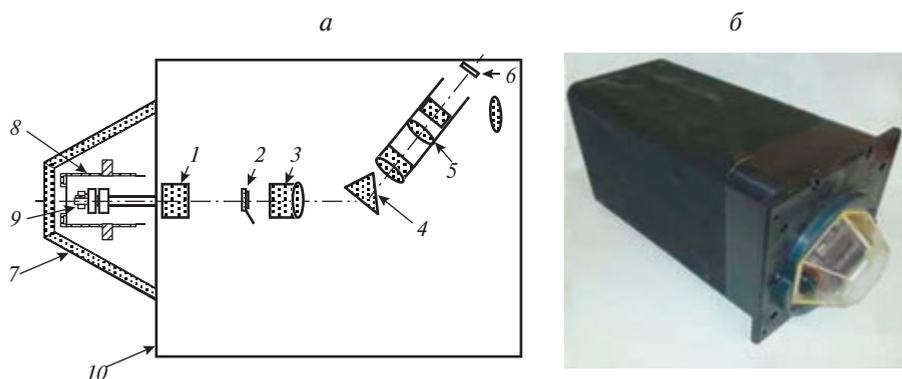


Рис. 1.16. Авиационный гиперспектрометр с узлом сканирования: а – схема; б – фотография

Дове 1 (рис. 1.17). Данное решение позволяет осуществлять сканирование в полной полусфере без снижения качественных характеристик гиперспектрометра.

Механическая система сканирования призмы Дове представляет собой два каскадно-соединенных электродвигателя 3 и 6 (рис. 1.17, а). Обзор целевого объекта достигается за счет поворота призмы 1 в двух перпендикулярных плоскостях. При этом ротор электродвигателя 6 является статором для второго электродвигателя 3. Для обеспечения работы электродвигателя 3 и датчика угла места 2 в узле сканирования предусмотрены: блок управления вращением призмы 4, блок приема-передачи информации 5 и датчик угла поворота по азимуту 7.

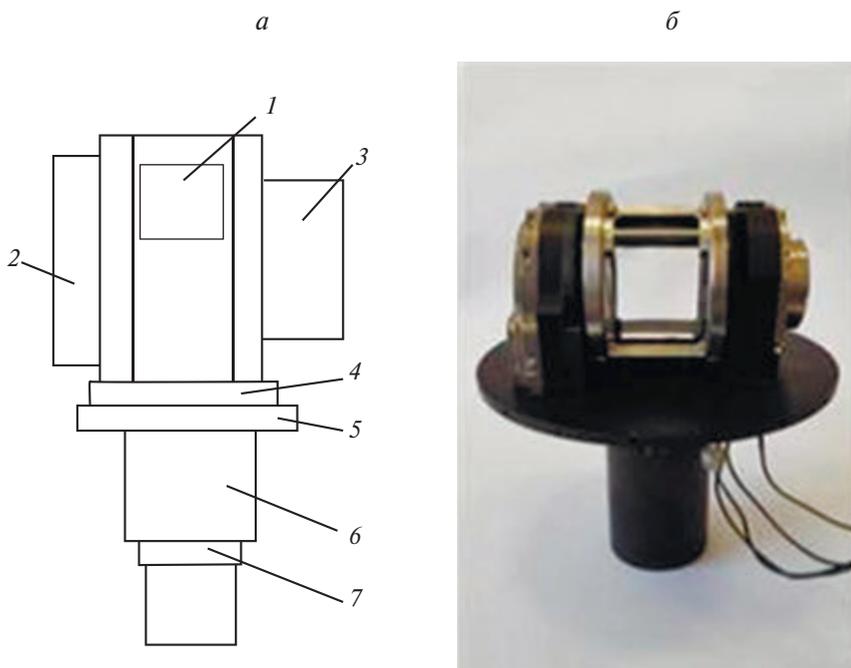
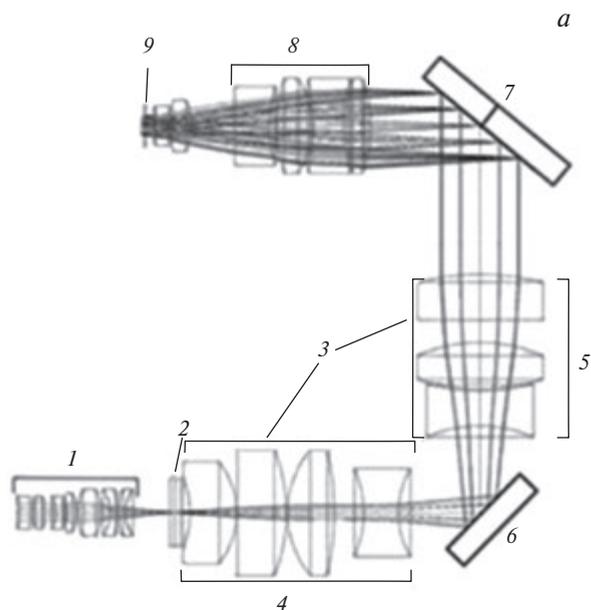


Рис. 1.17. Конструктивная схема узла сканирования (а) и его фотография (б)

Говоря о специфических особенностях конструкции и работы этого гиперспектрометра следует, прежде всего, остановиться на использовании в нем призмы Дове. Характерно, что она не смещает оптическую ось, дает зеркальное изображение, однако, может устанавливаться только в параллельных пучках. При установке призмы Дове в сходящихся или расходящихся пучках она вносит несимметричные искажения, которые невозможно исправить линзовой оптикой. По этой причине в качестве защитного элемента не может быть применен сферический обтекатель. В связи с этим для защиты внешних оптических и механических элементов используется плоский пирамидальный обтекатель 7 (рис. 1.17), устанавливаемый непосредственно перед узлом сканирования.

## 8. Гиперспектрометр ближнего инфракрасного диапазона 900–1700 нм (БИК1)

Гиперспектрометр БИК1 [23–25] построен по типу push broom сенсора. Поэтому формирование гиперспектрального изображения земной поверхности в диапазоне длин волн  $\lambda = 900\text{--}1700$  нм узкой поперечной полосой области обзора осуществляется при перемещении летательного аппарата. Использование БИК1 в лабораторных и наземных экспериментах требует наличия поворотного устройства. При съемке неподвижным гиперспектрометром, например, при изучении процессов горения и взрыва в лабораторных условиях, вместо второй пространственной координаты возникает зависимость от времени, так



*б*



**Рис. 1.18.** Гиперспектрометр БИК1: *а* – оптическая система; *б* – фотография

как так как съем данных с регистрирующего устройства гиперспектрометра происходит кадрами координаты.

Гиперспектрометр БИК1, оптическая система которого приведена на рис. 1.18, содержит входной объектив 1, диафрагменный узел 2, коллиматор 3, состоящий из двух секций 4 и 5. Названные секции установлены под углом друг к другу, оптимальное значение угла поворота –  $90^\circ$ . Между секциями коллиматора размещено зеркало 6. За секцией 5 коллиматора установлен диспергирующий блок, выполненный в виде дифракционной решетки 7. Далее по ходу лучей установлен выходной объектив 8 и фотоприемное устройство (фотоприемная матрица) 9.



Рис. 1.19. RGB-изображение, полученное гиперспектральным датчиком БИК-1

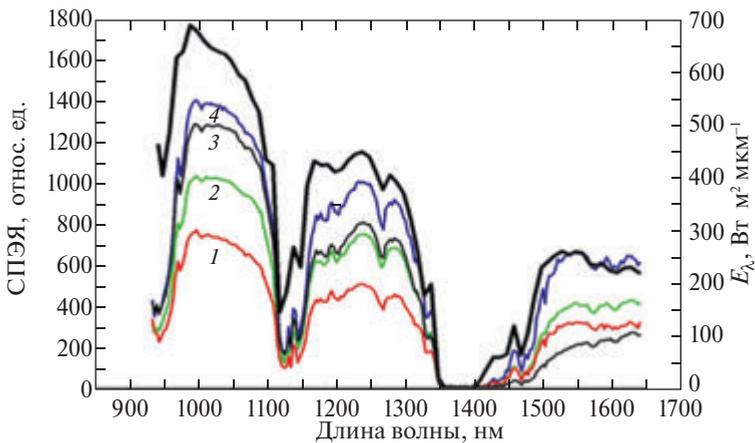
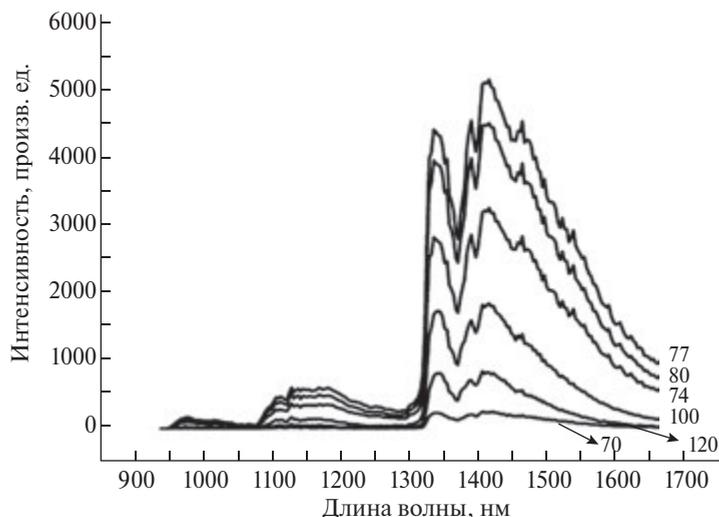


Рис. 1.20. Графики значений спектральной плотности энергетической яркости для площадок 1–4 (рис. 1.19): 1 – зеленая трава; 2 – асфальтовая дорога; 3 – пашня; 4 – грунтовая дорога; 5 – интенсивность солнечного излучения на уровне моря [5] (показана черным цветом)

Корпус гиперспектрального датчика БИК-1 выполнен в виде герметичного блока (рис. 1.18) с заполнением внутреннего объема азотом особой чистоты 1 сорта. Он снабжен системой термостабилизации, обеспечивающей прогрев оптико-механических узлов до рабочей температуры

На рис. 1.19 представлено RGB-изображение, полученное гиперспектральным датчиком БИК-1.

На рис. 1.20 для точек 1–4 (рис. 1.19) показаны значения спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ).



**Рис. 1.21.** Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух от времени

На графиках рис. 1.20 хорошо видны провалы значений СПЭЯ в области 1120 и 1400 нм, обусловленные поглощением солнечного излучения водяным паром.

Гиперспектрометр БИК1 активно применяется для изучения процессов горения и взрыва в лабораторных условиях [7–9].

На рис. 1.21 показана зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%  $H_2$  + воздух от времени [26], гиперспектрометр БИК, 300 кадров/с. С увеличением номера кадра (цифры напротив спектров) время растет.

## 9. Бортовой гиперспектрометр с мгновенным угловым полем зрения 3.5 градуса

Бортовые гиперспектрометры, обладающие узким мгновенным полем зрения, при их высоком пространственном разрешении позволяют успешно идентифицировать малоразмерные объекты, а также определять тип зондируемых природных и антропогенных образований. На рис. 1.22 показана оптическая схема бортового гиперспектрометра с мгновенным угловым полем зрения 3.5 градуса и имеющего устройство наведения, позволяющее изменять ориентацию оптической оси гиперспектрометра [26, 27]. Работа этого гиперспектрометра предусматривает проведение предварительного целеуказания другим сенсором с большим угловым полем зрения с последующим наведением гиперспектрометра и детальным анализом выбранного объекта.

Гиперспектрометр, оптическая система которого приведена на рис. 1.22, содержит входной объектив 1, диафрагменный узел 2, коллиматор 3, дифракци-

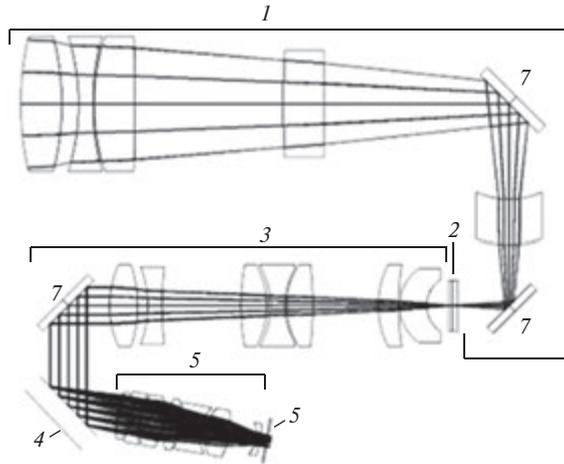


Рис. 1.22. Оптическая схема узкоугольного гиперспектрометра



Рис. 1.23. Фотографии гиперспектрометра и устройства наведения 8

онную решетку 4, выходной объектив 5, фотоприемное устройство (фотоприемная матрица) 6 и отклоняющие зеркала 7. Такой вариант оптической схемы был выбран для уменьшения габаритов сенсора.

На рис. 1.23 показана фотография узкоугольного гиперспектрометра с устройством наведения 8.

Рис. 1.24 демонстрирует работу узкоугольного гиперспектрометра с мгновенным углом зрения 3.5 градуса.

На рис. 1.25 представлены графики значений спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ) для площадок: 1 – деревья; 2 – красная труба; 3 – стена дома (рис. 1.24).

Наземные натурные испытания подтвердили работоспособность гиперспектрометра в части получения изображений малоразмерных объектов с высокой детальностью.



Рис. 1.24. RGB-изображение городского пейзажа, полученное узкоугольным гиперспектрометром

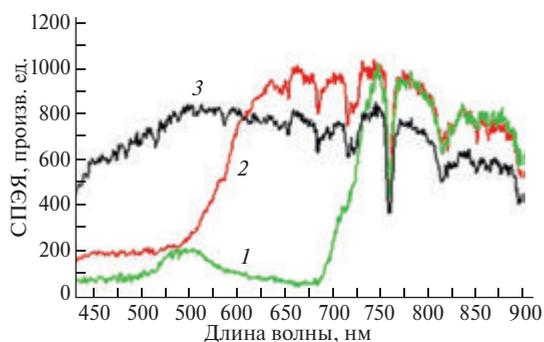


Рис. 1.25. Графики СПЭЯ для точек 1–3, показанных на рис. 25

## Заключение к главе 2

Представлены разработки авиационных гиперспектрометров, выполненных в АО «НТЦ «Реагент». Описаны гиперспектральные приборы, разработанные в период с конца 90-х годов прошлого века по настоящее время. Созданные за этот период приборы охватывают диапазон от УФ (200 нм) до ближнего ИК (1700 нм). Эти приборы могут устанавливаться на воздушных и автомобильных носителях, включая малоразмерные.

Было показано, что они могут также использоваться в лабораторных и полевых условиях для решения различных как научных, так и прикладных задач. Среди этих протестированных задач такие как: анализ трасс газопроводов и нефтепроводов; распознавание типов растительности с авиационных носителей и, в частности, поиск наркосодержащих растений; изучение процессов горения и взрыва и т. п. Проводимые АО «НТЦ «Реагент» разработки гиперспектральных приборов достигли к настоящему времени промышленной зрелости и подготовлены к серийному производству. Их технические характе-

ристики позволяют утверждать, что фактически создана широкодиапазонная светосильная ультраспектральная аппаратура высокого пространственного разрешения с возможностью бортовой обработки данных в реальном времени.

## Литература к главе 2

1. Воронцов Д. В., Орлов А. Г., Калинин А. П., Родионов А. И., Шилов И. Б., Родионов И. Д., Любимов В. Н., Осипов А. Ф. Использование гиперспектральных измерений для дистанционного зондирования Земли. Препринт ИПМех РАН № 702. 2002. 35 с.
2. Воронцов Д. В., Орлов А. Г., Калинин А. П., Родионов А. И., Шилов И. Б., Родионов И. Д., Любимов В. Н., Осипов А. Ф., Зубков Б. В., Яковлев Б. А. Оценка спектрально-го и пространственного разрешения гиперспектрометра АГСМТ-1. Препринт ИПМех РАН № 704. 2002. 36 с.
3. Хренов Н. Н., Дмитриевский А. Н., Ананенков А. Г., Шеремет В. В., Пономарев А. А., Родионов И. Д. Гиперспектральный аэрокосмический мониторинг трасс трубопроводов и территорий месторождений // Наука и техника в газовой промышленности. 2001. № 2–3. С. 37–46.
4. Непобедимый С. П., Родионов И. Д., Воронцов Д. В., Орлов А. Г., Калашиников С. К., Калинин А. П., Овчинников М. Ю., Родионов А. И., Шилов И. Б., Любимов В. Н., Осипов А. Ф. Гиперспектральное дистанционное зондирование Земли // Доклады Академии наук. 2004. Т. 397. № 1. С. 45–48.
5. Балтер Б. М., Егоров В. В., Ильин А. А., Калинин А. П., Мазиков В. М., Орлов А. Г., Родионов И. Д., Стальная М. В., Чекалина Т. И. Целевое выделение растительных сообществ по данным авиационной гиперспектральной съемки и много спектрального сенсора «QuickBird» // Исследование Земли из космоса. 2008. № 6. С. 34–42.
6. Егоров В. В., Ильин А. А., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д. Оценка количественных биометрических характеристик посевов наркосодержащих культур по данным авиационного гиперспектрального зондирования // Исследование Земли из космоса. № 5. 2011. С. 64–69.
7. 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. 12 с. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-18-001.pdf>
8. Rubtsov N. M., Vinogradov A. N., Kalinin A. P., Rodionov A. I., Troshin K. Ya., Tsvetkov G. I. Establishment of features of unstable flames propagation using 3D optical spectroscopy and color speed cinematography // Mendeleev Communications. 2015. 25. P. 482–484.
9. Rodionov A. I., Rubtsov N. M., Vinogradov A. N., Kalinin A. P., Rodionov I. D., Troshin K. Ya., Tsvetkov G. I., Chernysh V. I., Seplyarsky B. S. Formation of Vibrationally Excited HF Molecules during the Inhibition of Hydrogen and Methane Combustion in Oxygen and Air by Dichlorodifluoromethane // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 702–709.
10. Rodionov I., Rodionova I., Ovchinnikov M. The microsatellite for remote exploration of environment. 1997a // SPIE. V. 3119. No. 3119–11.
11. Белов А. А., Воронцов Д. В., Дубровицкий Д. Ю., Калинин А. П., Любимов В. Н., Макриденко Л. А., Овчинников М. Ю., Орлов А. Г., Осипов А. Ф., Полищук Г. М., Пономарев А. А., Родионов И. Д., Родионов А. И., Салихов Р. С., Сенник Н. А., Хренов Н. Н. Малый космический аппарат «Астрогон-Вулкан» гиперспектрального дистанционного мониторинга высокого разрешения. Препринт ИПМех РАН. № 726. 2003. 32 с.
12. Балтер Д. Б., Белов А. А., Воронцов Д. В., Ведешин Л. А., Егоров В. В., Калинин А. П., Орлов А. Г., Родионов А. И., Родионова И. П., Федунин Е. Ю. Проект спутникового гиперспектрометра, предназначенного для малого космического аппарата // Исследования. Земли из космоса. 2007. № 2. С. 43–55.

13. Орлов А. Г. Разработка и исследование авиационного гиперспектрометра видимого и ближнего ИК диапазонов. Диссертация на соискание кандидата технических наук // Институт космических исследований РАН. 2008. 163 с.

14. Егоров В. В., Ильин А. А., Калинин А. П., Родионов А. И. Устранение искажений гиперспектральных изображений при авиационном дистанционном зондировании Земли, связанных с динамикой носителя. Препринт ИПМех им. А. Ю. Ишлинского РАН. № 976. 2011. 18 с.

15. Ильин А. А., Калинин А. П., Орлов А. Г., Родионов И. Д., Родионов А. И. Способ устранения искажений изображений дистанционного зондирования, связанных со сложной траекторией движения носителя сенсора изображения. Патент РФ № 2411449 от 08.09.2009.

16. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д. Бортовой гиперспектрометр видимого и ближнего инфракрасного диапазона с высоким пространственным разрешением. «Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса». М.: ИКИ РАН, 2012. Т. 9. № 3. С. 101–107.

17. Родионов И. Д., Родионов А. И., Калинин А. П., Егоров В. В. Многокурсельный гиперспектрометр для дистанционного зондирования земной поверхности. Патент РФ № 121366 от 27.10.2012.

18. Егоров В. В., Калинин А. П., Мельникова Е. М., Родионов И. Д., Родионова И. П., Родионов А. И. Многощелевой гиперспектрометр типа push-broom для дистанционного зондирования земной поверхности. Препринт ИПМех РАН № 1039. 2013. 28 с.

19. 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. 2014. 16 с.

20. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д. Линейка авиационных гиперспектрометров ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного диапазонов // Оптический журнал. 2016. Т. 83. № 4. С. 54–62.

21. Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics 2016 V17 (1) <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/597/>

21. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И. П. Узкоугольный гиперспектрометр видимого и ближнего инфракрасного диапазона. Препринт ИКИ РАН Пр-2181. 2016. 16 с.

22. Родионов А. И., Виноградов А. Н., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионова И. П. Узкоугольный авиационный гиперспектрометр с узлом наведения. Полезная модель. Патент № 155382 от 20.04.2015.

23. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И. П. Разработка и исследование гиперспектрометра ближнего инфракрасного диапазона БИК1. Препринт ИКИ РАН Пр-2182. 2017. 22 с.

24. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д. Гиперспектрометр ближнего инфракрасного диапазона 900–1700 нм // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 10. С. 42–47.

24. Родионов И. Д., Родионова А. И. Авиационный гиперспектрометр ближнего инфракрасного диапазона. Полезная модель Патент № 174464 от 23.12.2016.

25. Калинин А. П., Рубцов Н. М., Виноградов А. Н., Егоров В. В., Матвеева Н. А., Родионов А. И., Сазонов А. Ю., Трошин К. Я., Цветков Г. И., Черныш В. И. Воспламенение смесей водород-углеводород (С1–С6) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1–2 атм // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 1–9.

26. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И. П. Бортовой гиперспектрометр с мгновенным угловым полем зрения 3.5 градуса. Препринт ИКИ РАН Пр-2186. 2018. 15 с.

27. Виноградов А. Н., Егоров В. В., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Родионова И. П. Бортовой узкоугольный гиперспектрометр, работающий в режиме перенацеливания // Оптический журнал. 2019. Т. 86. № 2 С. 62–67.

### Глава 3. Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 4D-спектроскопии и цветной скоростной киносъемки

#### Аннотация

*На примере горения стехиометрических смесей n-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 возникают явления, обусловленные неустойчивостью плоского пламени. Показано, что при торможении ФП вблизи торцевой стенки реактора 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. С помощью методов 4D-оптической спектроскопии и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью. Показано, что любая ячейка горения представляет собой по существу отдельный «химический реактор», в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения.*

**Ключевые слова:** фронт пламени, гидродинамическая неустойчивость, плоское пламя, ячеистая структура, гиперспектрометр, цветная скоростная киносъемка

Напомним, что в реальных условиях процессы газофазного горения протекают в условиях нестационарных течений, колебаний плотности и давления, т.е. носят нестационарный характер [1]. Как показано Л. Д. Ландау, плоское пламя с гидродинамической точки зрения должно быть неустойчивым [2]. Данная глава посвящена рассмотрению горения в нестационарных и неустойчивых режимах. Основное внимание уделено использованию методов цветной скоростной киносъемки и 4D-оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты для установления особенностей указанных процессов.

Неустойчивые режимы проявляются в процессах горения в различных формах и могут быть классифицированы как термодиффузионные, гидродинамические и термоакустические [3–9], см. также главу 4.

Установление природы химического превращения при неустойчивом горении представляет собой актуальную задачу как с точки зрения теории, так и в практических приложениях, связанных как с интенсификацией горения, так и с вопросами взрывобезопасности. Экспериментально этот вопрос решен для случая термодиффузионной неустойчивости, для чего потребовалось провести эксперименты в условиях невесомости на МКС. В работе [10] впервые экспериментально показано, что при наличии неустойчивостей, имеющих тер-

модиффузионную природу (бедные смеси водорода с кислородом), в условиях невесомости существует режим возникновения отдельных изолированных неподвижных ячеек горения, т.е. отдельных «химических реакторов» в горючей среде. В связи с этим отметим, что более чем 50 лет назад 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  $\nabla^2 C = 0$  в полярных координатах имеют форму  $c_1 + c_2 / r$ , где  $c_1$  и  $c_2$  – константы. Эта форма удовлетворяет требованию, что  $T$  и  $C$  ограничены при  $r \rightarrow \infty$ . 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  $r \rightarrow \infty$ . По этой причине теория допускает устойчивые решения для шара пламени, но не, скажем, «цилиндра пламени». Именно эти устойчивые шары пламени, предсказанные Я. Б. Зельдовичем, были обнаружены в [10].

Несмотря на то что внутренняя гидродинамическая 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 возмущений 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 [11]. Отметим, что ФП не характеризуется лишь одной характеристической частотой, но набором частот, что обуславливает существование областей неустойчивости пламени, часто проявляющихся в возникновении ячеистых структур при горении [2–5]. Важной особенностью является то, что границы области неустойчивости смещаются с возрастанием акустической амплитуды, т.е. можно стабилизировать плоский ФП в отношении гидродинамической неустойчивости с помощью внешнего акустического поля. В [11] 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 двумерных 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 пламени – гидродинамического и акустического [9].

В экспериментах со сферическим ФП возможны условия, в которых на определенной стадии распространения ФП может реализоваться невозмущенный режим, так как возмущения сферического ФП развиваются медленнее, чем плоского пламени [12]. Возникновение неустойчивости сферического пламени имеет специфику, связанную с тем, что у него непрерывно растет площадь поверхности фронта. Если возмущения на сферическом ФП увеличива-

ются 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 [12]. Таким образом, у сферического пламени возмущения растут во времени медленнее, чем у плоского пламени [12]. Однако после того, как ФП теряет сферическую форму, например, при распространении в цилиндрическом канале, условия для быстрого роста поверхности ФП исчезают и должна проявиться неустойчивость, предсказанная Л. Д. Ландау [2]. В таком эксперименте не требуется внешней стабилизации пламени, поскольку исходный сферический ФП до момента касания стенок реактора является изначально невозмущенным.

В настоящей главе на примере горения смесей *n*-пентана с воздухом исследовано пространственное распространение ФП в реакторе постоянного объема в условиях, когда ФП теряет сферическую форму, и проявляется гидродинамическая неустойчивость плоского фронта пламени по Ландау. Мы полагали, что торможение ФП и продуктов реакции при касании стенки ФП 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 целью установления особенностей описанного режима неустойчивого горения в настоящей главе методами цветной скоростной кино съемки и оптической 4D-спектроскопии исследовано пространственное распространение ФП стехиометрических смесей *n*-пентана с воздухом в присутствии добавок инертного газа, при 1 атм и начальной температуре 298 К в бомбе постоянного давления. Отметим, что в стехиометрических пламенах смесей, разбавленных инертным газом, не следует ожидать возникновения неустойчивостей ни термодиффузионной (нет большого различия в коэффициентах переноса) ни термоакустической природы (нормальная скорость распространения пламени невелика).

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в цилиндрическом реакторе объемом 2826 см<sup>3</sup> из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съемными крышками и окном из оптического кварца на торце. Здесь на рис. 1.1, *a* показана фотография установки для изучения горения где: 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – оптическое кварцевое стекло, 3 – линия, по которой проводилась гиперспектральная съемка, ширина которой порядка 1 мм (см. главу 2). На рис. 1, *б* приведена схема этой установки где: 1 – реактор, 2 – электронагреватель, 3 – теплоизоляция, 4 – вентили, 5 – смеситель, 6 – оптическое окно, 7 – цифровая кинокамера, 8 – гиперспектрометр, 9 – датчик давления, 10 – система регистрации информации на основе АЦП и компьютера, 11 – цифровой милливольтметр, 12 – система искрового зажигания). В центре реактора располагались электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. Заранее подготовленную в баллоне горючую смесь заданного состава напускали в реактор до нужного давления и затем проводили инициирование воспламенения ис-

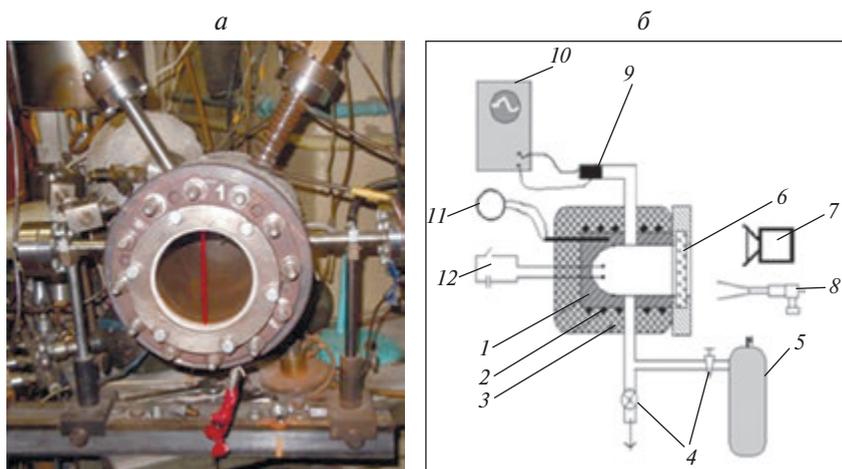


Рис. 1.1. *а* – Фотография установки для изучения горения; *б* – блок-схема экспериментальной установки



Рис. 1.2. Расположение скоростной видеокамеры для съемки процесса горения

крой (1.5 Дж). Регистрация воспламенения и распространения ФП осуществлялась через оптическое окно гиперспектрометром и цветной скоростной кинокамерой (рис. 1.2) Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60–1200  $\text{с}^{-1}$ ). Полученные данные записывались в память компьютера и затем проводилась их обработка.

В главе 2 подробно описана схема эксперимента с использованием гиперспектрометра и скоростной видеосъемки (см. рис. 1.16 главы 2). Напомним коротко, что спектроскопические измерения проводились с использованием 4D-спектрометра (гиперспектрометра), позволяющего одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат [13, 14]. Гиперспектрометр (типа *push broom*) в один и тот же момент времени реги-

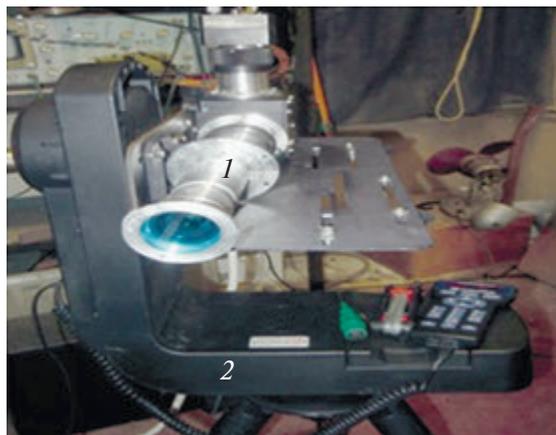


Рис. 1.3. Расположение гиперспектрметра ИК-ВИДЗ (1) на поворотном устройстве (2)

стрирует узкую полосу на зондируемом объекте. Регистрация производится на двухмерную фотоприемную матрицу, по одной координате которой отсчитывается пространственная координата, а по другой спектральная (длина волны). Еще двумя (до размерности 4D) являются интенсивность сигнала и время.

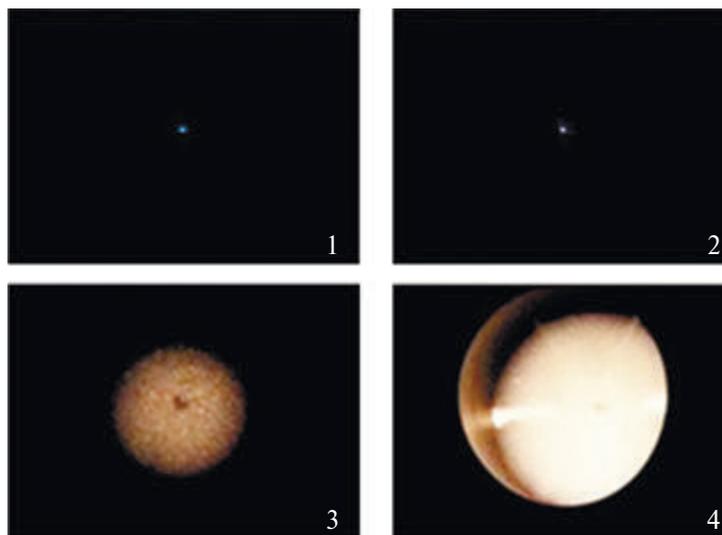
Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрметра производится с частотой кадров до 300 Гц, то, таким образом, регистрируется временная зависимость спектров излучения процесса горения. В данной работе проводилась одновременно как видеосъемка горения видеокамерой, так и регистрация гиперспектрметром процесса горения, и в дальнейшем полученные данные сопоставляли. Для измерения использовали гиперспектрметр ВИД-ИКЗ [14] (см. главу 2).

Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторе контролировали образцовым манометром и вакуумметром. Газы  $H_2$ , н-пентан ( $n-C_5H_{12}$ ), Ar,  $CO_2$ ,  $CCl_4$  использовали марки «охч». Четыреххлористый углерод  $CCl_4$  использовали в качестве ингибитора горения н-пентана.

Эксперименты в реакторе из нержавеющей стали проводили с предварительно подготовленными смесями  $40\% H_2 + \text{воздух} + (0\div 1\%) CCl_4$  и стехиометрическими смесями н-пентана ( $n-C_5H_{12}$ ) с воздухом, разбавленными аргоном (Ar) или углекислым газом ( $CO_2$ ) при общем атмосферном давлении. Добавки Ar к заранее приготовленной стехиометрической смеси  $2.5\% C_5H_{12} - 97.5\% \text{воздух}$  составляли  $15\%$ ,  $CO_2 - 10\%$ , добавки  $CCl_4$  к разбавленной стехиометрической смеси н-пентана с воздухом составляли до  $2\%$ .

### Результаты и обсуждение экспериментов

В предварительных экспериментах со смесями  $40\% H_2$  с воздухом было установлено, что в согласии с [5] добавки  $CCl_4$  в количестве до  $2\%$  к этой смеси заметно не влияют ни на скорость распространения фронта пламени, ни на спектр излучения ФП в видимой области. Поэтому для презентации



**Рис. 1.4.** Результат покадровой обработки киносъемки инициированного воспламенения смеси 40%  $H_2$  с воздухом и добавкой 1%  $CCl_4$

в настоящей работе была выбрана наиболее наглядная пара «фильм – спектр» для водородо-воздушной смеси. На рис. 1.4 приведены результаты видеосъемки горения смеси 40%  $H_2$  с воздухом и добавкой 1%  $CCl_4$  при давлении 1 атм в реакторе из нержавеющей стали с частотой кадров  $600\text{ с}^{-1}$ . Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Горение инициировалось искрой в геометрическом центре реактора. На рис. 1.5–1.7 представлены кадры скоростной киносъемки с частотой кадров  $600\text{ с}^{-1}$  распространения ФП смесей *n*-пентана с воздухом для различных составов горючих смесей. На этих кадрах после момента инициирования наблюдается стационарное распространение ФП до момента касания боковой поверхности реактора. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при киносъемке. Видно, что ФП деформируется вблизи отверстий газоподводящих магистралей (рис. 1.4, кадр 31; рис. 1.7, кадр 50).

Дальнейшее распространение ФП продолжается в цилиндрической части реактора в направлении торца. При этом наблюдается инжекция холодной горючей смеси из объема магистралей в продукты горения в реакторе (рис. 1.6).

Видно, что ФП деформируется вблизи отверстий газоподводящих магистралей (рис. 1.5, кадр 31; рис. 1.7, кадр 50).

При переходе к режиму горения в цилиндре в разбавленных  $Ag$  или  $CO_2 + CCl_4$  смесях на поверхности ФП возникают возмущения в виде ячеек.

Действительно, на этапе сферического пламени радиус ФП растет так быстро, что на этом фоне неустойчивость не развивается, ФП не возмущен [12]. На этапе же распространения вдоль реактора возникает гидродинамически неустойчивое плоское пламя, как и предсказывает теория [2]. Эта неустойчивость, как видно из рис. 1.6 и 1.7, выражается в образовании ячеистых структур на фронте пламени. Образование ячеек характерно для определенной степени

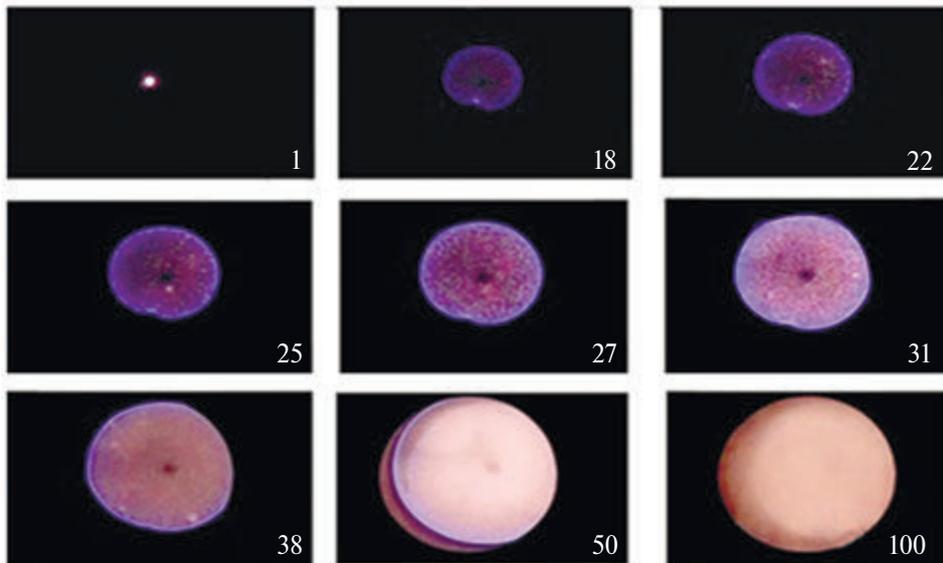


Рис. 1.5. Результат покадровой обработки киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом и 10% CO<sub>2</sub>

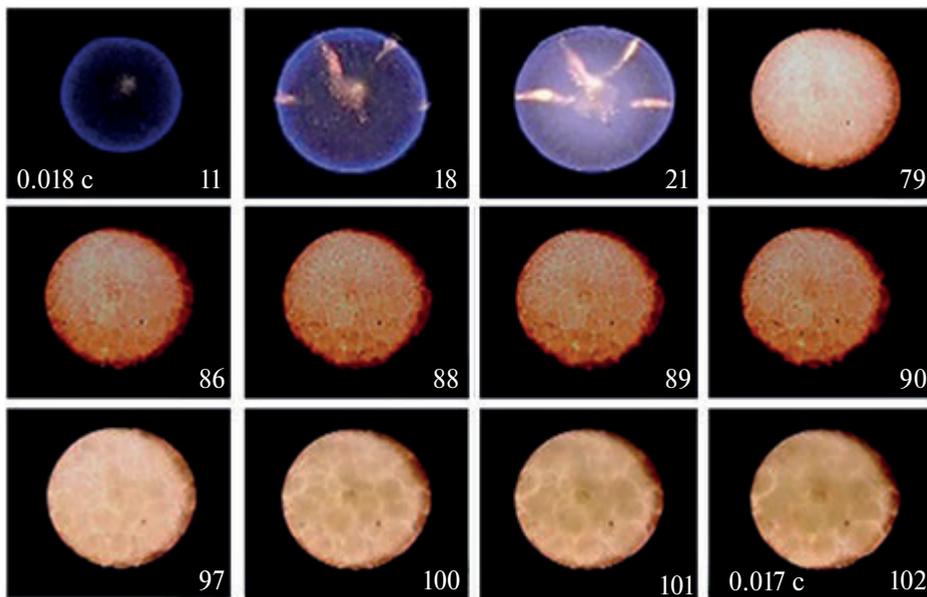
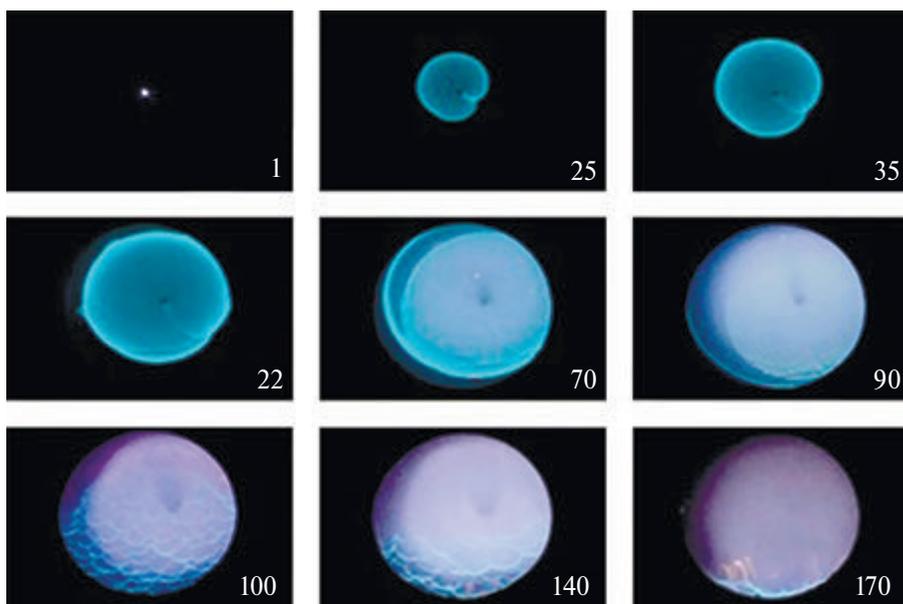


Рис. 1.6. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени для смеси 80% (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>+O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 20% Ar



**Рис. 1.7.** Результат покадровой обработки киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом +10%  $\text{CO}_2$  + 1%  $\text{CCl}_4$

разбавления инертной добавкой: в быстрогорящих (не разбавленных инертным газом) смесях ячейки не регистрируются. В пламенах горючих смесей, разбавленных аргоном, ячейчатые структуры располагаются неподвижно в пространстве, при этом размер ячеек слабо растет (рис. 1.6).

С увеличением степени разбавления стехиометрической смеси и использовании углекислого газа и  $\text{CCl}_4$  вместо аргона в качестве разбавителя ячейчатые структуры смещаются в направлении силы тяжести, размер ячеек стабилизируется, т.е. можно убедиться, что их распределение по размерам до конца горения остается практически постоянным, при этом горючая смесь догорает вблизи нижней части реактора (рис. 1.7).

Проведем качественное рассмотрение распространения пламени в двухмерном канале на примере плоской задачи в проекции «вид сбоку» с целью сопоставления результатов качественного расчета с экспериментальными и установления дальнейших направлений модификации расчета. 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 [16], 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).

Сделаем несколько важных замечаний. Хорошо известно, что теоретические расчеты процессов горения, проведенные на основе кинетических схем, содержащих сотни элементарных реакций, не обладают предсказательной си-

лой. 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 для решений уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде отсутствуют теоремы единственности, 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). В этом смысле приведенное ниже рассмотрение уравнений Навье – Стокса в реагирующей среде (как и любое другое) имеет только качественный характер. Именно в силу отсутствия доказательств единственности решений для подобного типа систем уравнений мы не рассматриваем детальный кинетический механизм, но ограничиваемся одной активированной реакцией или простейшим цепным механизмом (см. ниже).

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 ее структуры.

Уравнения Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха были предложены в [16–20]. Индексы  $t, x, y, z$  означают дифференцирование по  $t, x, y, z$ .

$$\rho T = P \quad (a)$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x + (\rho w)_z = 0 \quad (b)$$

$$\rho(u_t + uv_y + vv_x + wv_z) + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc \left( \nabla^2 v + \frac{1}{3} K_y \right) \quad (c)$$

$$\rho(v_t + vu_y + vu_x + wu_z) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc \left( \nabla^2 u + \frac{1}{3} K_x \right) \quad (d)$$

$$\begin{aligned} & \rho(T_t + vT_y + uT_x + wT_z) - \\ & - \frac{\gamma - 1}{\gamma} P_t - \frac{(\gamma - 1)[P_t + uP_x + vP_y + wP_z]}{\gamma M^2} = \nabla^2 T + \beta_1 W \end{aligned} \quad (e) \quad (I)$$

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x + wC_z) = \nabla^2 C - \beta W \quad (f)$$

$$W = (1 - C)\exp(\zeta - \zeta/T) \quad (g)$$

$$P_{tt} - \frac{\nabla^2 P}{M^2} = q(C_p - 1)\beta_1 W_t, \quad (h)$$

где  $K^v = v_y + u_x + w_z$  – член, учитывающий вязкую диссипацию,  $\sigma^2$  – 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 [17],  $p_2(x, y, t)$  – динамическое давление. Здесь  $(u, v, w)$  – компоненты скорости в направлениях  $(x, y, z)$  соответственно;  $\rho$  – плотность;  $T$  – температура. Химическая реакция представлена одностадийной реакцией Аррениуса первого порядка;  $P$  – давление,  $C$  – концентрация реагирующего вещества,  $1-C$  – степень превращения,  $\zeta$  – безразмерный коэффициент, имеющий смысл  $E/R$ , где  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная. Безразмерный параметр – критерий Шмидта  $Sc = \nu/D$ ,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\gamma$  – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме;  $\beta_1$  характеризует выделение тепла на единицу концентрации  $C$ ,  $\beta$  – кинетический коэффициент, пропорциональный второму числу Дамкёлера [19]. Плотность, температура, давление и концентрация безразмерены с использованием начальных значений  $\rho_0 = 0.001$  г/см<sup>3</sup> [5],  $T_0 = 1$ ,  $P_0 = \rho_0 T_0$ ,  $\zeta = 10.5$ ,  $\gamma = 1.4$ ,  $\beta = 0.2$ ,  $\beta_1 = 0.3$ ,  $C_p = 0.3$  кал/г·град [5] и  $C_0 = 0$  соответственно. Число Льюиса полагается равным  $Le = 1$ , что предполагает равенство  $Sc = Pr$ , где  $Pr = \rho_0 C_p \nu / \lambda$ ,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности и  $C_p$  – 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  $U_d = l_d / t_d$ , 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  $M \rightarrow 0$  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  $\text{grad } p$  в уравнении импульса [16, 17, 20].

Будем рассматривать двумерную задачу и исключим координату  $z$ :

$$\rho T = P \quad (a)$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x = 0 \quad (b)$$

$$\rho(u_t + uv_y + uv_x) + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc \left( \nabla^2 v + \frac{1}{3} K_y \right) \quad (c)$$

$$\rho(v_t + vu_y + vu_x) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc \left( \nabla^2 u + \frac{1}{3} K_x \right) \quad (d)$$

$$\rho(T_t + vT_y + uT_x) - \frac{\gamma - 1}{\gamma} P_t - \frac{(\gamma - 1)[P_t + uP_x + vP_y]}{\gamma M^2} = \nabla^2 T + \beta_1 W \quad (e) \quad (II)$$

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta W \quad (f)$$

$$W = (1 - C) \exp(\zeta - \zeta/T) \quad (g)$$

$$P_{tt} - \frac{\nabla^2 P}{M^2} = q(C_p - 1)\beta_1 W_t, \quad (h)$$

где  $\nabla^2 = (\dots)_{yy} + (\dots)_{xx}$  – двумерный лапласиан,  $K^v = v_y + u_x$ ,  $P_{tt} = d^2 P/dt^2$ ,  $D(\dots)/Dt$  – материальная производная. В расчетах принималось, 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  $1/M^4$  [16, 17, 21, 22].

В ряде расчетов скорость реакции задавали не уравнением Аррениуса, а с помощью простейшего цепного механизма:



описываемую законом Аррениуса. В этом случае уравнения (e) и (f) системы (II) заменяли на следующие уравнения:

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta n W$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \nabla^2 C - 2\beta n W$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T)$$

Начальное условие для концентрации исходного вещества изменяется на  $C_0 = 1$ ,  $n_0 = 0$ .

Поскольку последнее уравнение (g) системы (II), описывающее волновые процессы в движущейся неоднородной среде с внутренними источниками тепла, получают с использованием уравнения неразрывности и уравнения сохранения количества движения ( $q = \frac{l_d^2}{U_d^4 p_0} \approx 1$  – параметр, возникающий при при-

ведении 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 (b). Использование уравнения (g) обеспечивало существенное ускорение расчетов, проведенных в настоящем параграфе, в рамках использованного в настоящей работе программного пакета.

Решение этой задачи осуществляли методом конечных элементов с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial

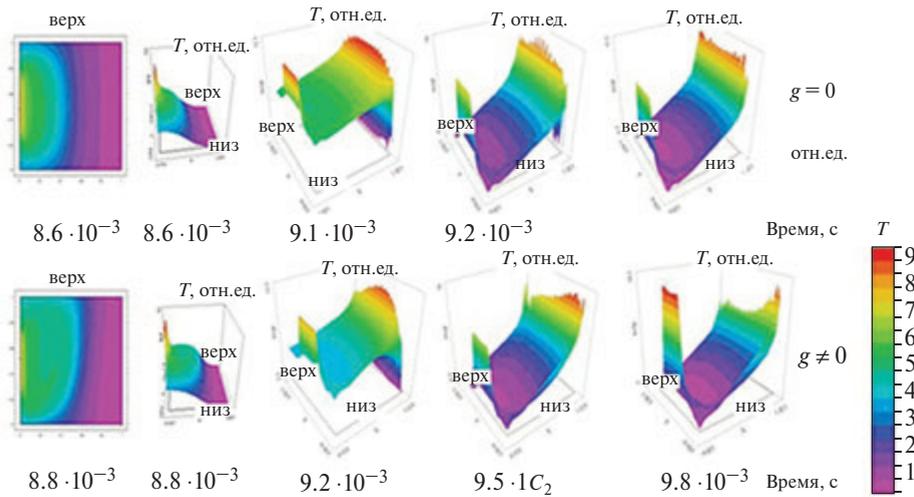


Рис. 1.8. Рассчитанные зависимости двумерного температурного поля от времени при распространении фронта пламени к стенке канала

Differential equations, 1996–2008 PDE Solutions inc. [23]). Систему уравнений (II) решали в квадратной области. На левой границе ступенькой задавали условие иницирования  $T = 10$  (начальная безразмерная температура  $T = 1$ ) (рис. 1.8). На границах области задавали  $C_x = 0$ ,  $C_y = 0$ ,  $n = 0$  и условие конвективного теплообмена  $T_t = T - T_0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $dp/dx = 0$ ,  $dp/dy = 0$ . На рис. 1.8 приведены результаты качественного расчета 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. На этом рисунке время в секундах дано под каждым «кадром», верхний ряд изображения относится к отсутствию гравитации. На каждом «кадре» нижнего ряда гравитация направлена сверху вниз. В нижнем ряду представлена шкала безразмерных температур. При этом для сокращения времени расчета задано не точечное иницирование, а иницирование участком противоположного торца.

Из рис. 1.8 видно, что после иницирования 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. 1.8) 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. 1.7).

Из рис. 1.8 (верхний ряд изображений) можно сделать также вывод, что в случае, если скорость пламени достаточно велика (увеличение величины  $Re$ ), то сила тяжести не «успевает» воздействовать на распространение пламени (т.е. формально имеет место  $g \approx 0$ ), и должна наблюдаться неподвижная

ячеистая структура со слабо растущим размером ячеек. Это также находится в качественном согласии с экспериментом (рис. 1.6).

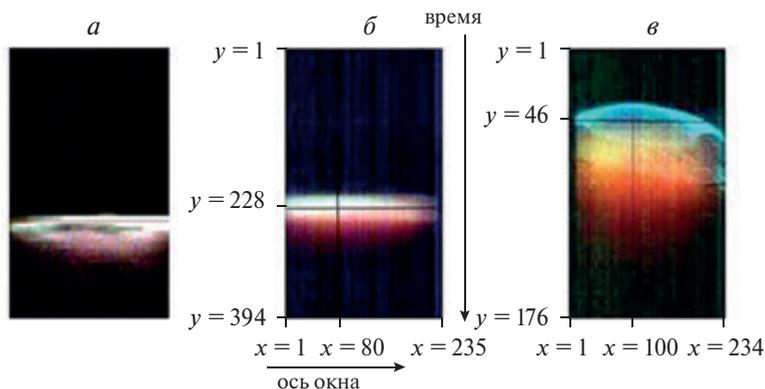
При анализе кинетики горения, задаваемой цепным механизмом, результаты расчета те же, что и приведенные на рис. 1.8 при величине  $\zeta = 7$ , т.е. в согласии с работой [5] эффективная энергия активации процесса, протекающего по цепному механизму, меньше, чем для молекулярной реакции, описываемой законом Аррениуса. Таким образом, закономерности эволюции наблюдаемой на опыте ячеистой структуры очевидным образом зависят от вида функции тепловыделения, которая определяется кинетическим механизмом реакции. 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 параметров горящего газа.

Полученные данные в согласии с изложенным во введении указывают на газодинамическую природу наблюдаемой в наших экспериментах ячеистой структуры ФП в конце горения. Таким образом, режим ячеистого горения вызван газодинамической неустойчивостью, присущей плоским пламенам [2]. 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.

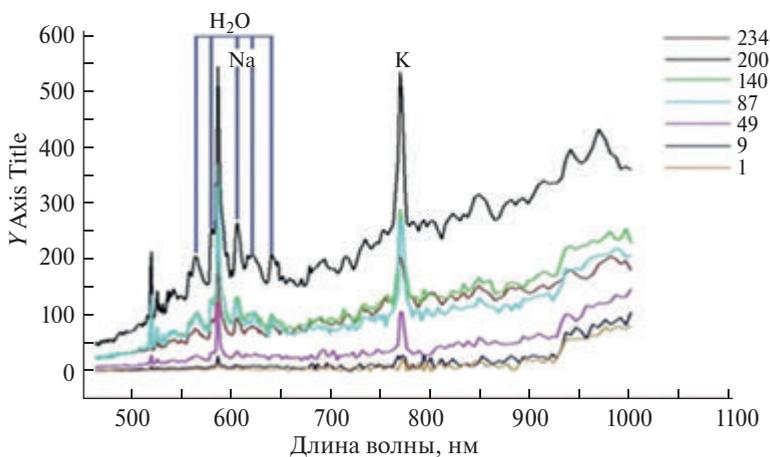
Укажем, что проведенное выше численное моделирование позволило лишь установить гидродинамическую природу неустойчивости пламени, однако не позволяет выявить особенности горения в каждой отдельной ячейке, в частности, в связи с условностью кинетики реакции, рассмотренной при моделировании.

Этот вопрос решался экспериментально с использованием 4D-спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства, т.е. позволяющей в наших условиях получать спектр, излучаемый как из границы между ячейками, так и из внутренней области ячейки пламени. Гиперспектральные кубы исследованных горючих смесей: 40% водород + воздух + 1%  $\text{CCl}_4$ , стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10%  $\text{CO}_2$ , стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10%  $\text{CO}_2$  + 1%  $\text{CCl}_4$  представлены на рис. 1.9, а–в. На рис. 1.9, а–в ось  $x$  соответствует красной линии на рис. 1,  $a$  ось  $y$  соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия  $z$  соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с).

Оптические спектры горения смеси 40%  $\text{H}_2$  + воздух + 1%  $\text{CCl}_4$ , зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (линия 3, рис. 1.1), приведены на рис. 1.10. Отметим, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов  $\text{OH } A^2 \Sigma - X^2 \Pi$  в ультрафиолетовой области при 306 нм [24]. Обращают на себя внимание осо-



**Рис. 1.9.** Гиперспектральные кубы: *a* – горение 40% водорода в воздухе, *б* – горение стехиометрической смеси н-пентана с воздухом и 10% CO<sub>2</sub>, *в* – горение стехиометрической смеси н-пентана с воздухом, 10% CO<sub>2</sub> и 1% CCl<sub>4</sub>



**Рис. 1.10.** Спектр горения смеси 40% водород + воздух + 1% CCl<sub>4</sub>, давление 1 атм вдоль красной линии  $y = 15$  (рис. 1.1, *a*)

бенности спектра пламени в видимой области, а именно система излучательных полос в области 570–650 нм, которые «визуализируют» водородное пламя при повышенных давлениях наряду с линиями атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущих всем горячим пламенам [24] и в данном случае излучаемыми из области, заполненной продуктами горения.

Из рис. 1.10 видно, что в выбранный момент времени регистрируется один ФП вдоль оси  $x$ , расположенный между координатами 234 и 140, при этом интенсивности всех спектральных линий от спектра с координатой 234 к спектру с координатой 1 изменяются симбатно: не возникает ситуации, когда интенсивность полос в одной области спектра по пространству увеличивается, а в другой области спектра уменьшается. Это связано с тем, что наблюдаемые

**Таблица 1.** Сравнение излучательных полос пламени водорода с полосами воды

| I                 |          |   | II                           |                       |                             | III                             |                       |
|-------------------|----------|---|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Квант по R. Mecke |          | Квантовые числа                         | Излучательная полоса пламени |                       | Разница                     | Полоса поглощения водяного пара |                       |
| No                | $\nu$    | $\nu_{\sigma}, \nu_{\pi}, \nu_{\delta}$ | No                           | $\nu, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$ | No                              | $\nu, \text{cm}^{-1}$ |
| 1                 | 17495.44 | 3, 2, 0                                 | 2                            | 17492                 | + 3                         |                                 | –                     |
| 2                 | 16898.44 | 1, 4, 0                                 | 7                            | 16878                 | + 21                        | 2                               | 16903                 |
| 3                 | 16821.62 | 1, 3, 2                                 | 8                            | 16807                 | + 15                        | 3                               | 16821                 |
| 4                 | 15832.47 | 3, 1, 1                                 | 15                           | 15815                 | + 17                        |                                 | –                     |
| 5                 | 15347/90 | 1, 3, 1                                 | 20                           | 15340                 | + 8                         | 4                               | 15340                 |

спектральные линии принадлежат только продуктам реакции или возникают в зоне продуктов реакции (Na, K), а также указывает на устойчивость фронта пламени горения водорода (наличие только одного ФП), что видно и из кадров скоростной киносъемки, приведенных на рис. 4.

Полосы в области 600 нм наблюдали также в водородном пламени в [25]. Ниже приведена табл. 1 (табл. 4 из работы [25]), в которой проведено отнесение полос рис. 1.12 к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода.

На рис. 1.11 приведен спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO<sub>2</sub>. В этом спектре наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов Na, K и полосы паров воды [26, 27]. Все эти частицы возникают в зоне продуктов реакции.

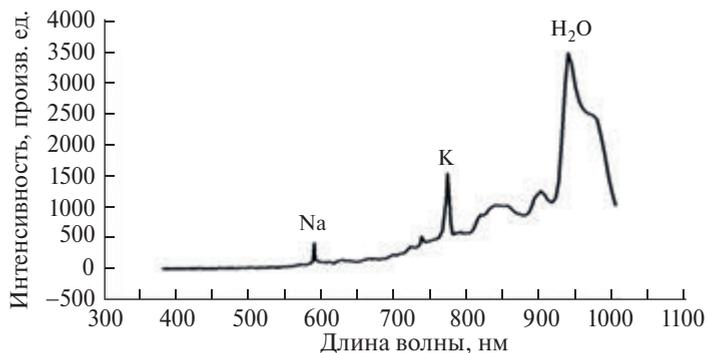
Отсутствие полос излучения промежуточных продуктов реакции окисления углеводородов (C<sub>2</sub>, CH) обусловлено тем, что интенсивность «горячих» линий атомов велика по сравнению с интенсивностью излучательных полос промежуточных частиц C<sub>2</sub> и CH. Уменьшение скорости реакции путем введения активной химической добавки (в данной работе CCl<sub>4</sub>) должно позволить регистрацию эмиссии частиц C<sub>2</sub> и CH, что будет продемонстрировано ниже.

При анализе гиперспектрального куба для спектра горения этой горючей смеси (рис. 1.9, б) было также установлено, что в выбранный момент времени регистрируется только один ФП, при этом интенсивности всех спектральных линий (рис. 1.11) изменяются так же симбатно, как и в случае пламени горения водорода, поскольку все они, как указано выше, принадлежат продуктам реакции.

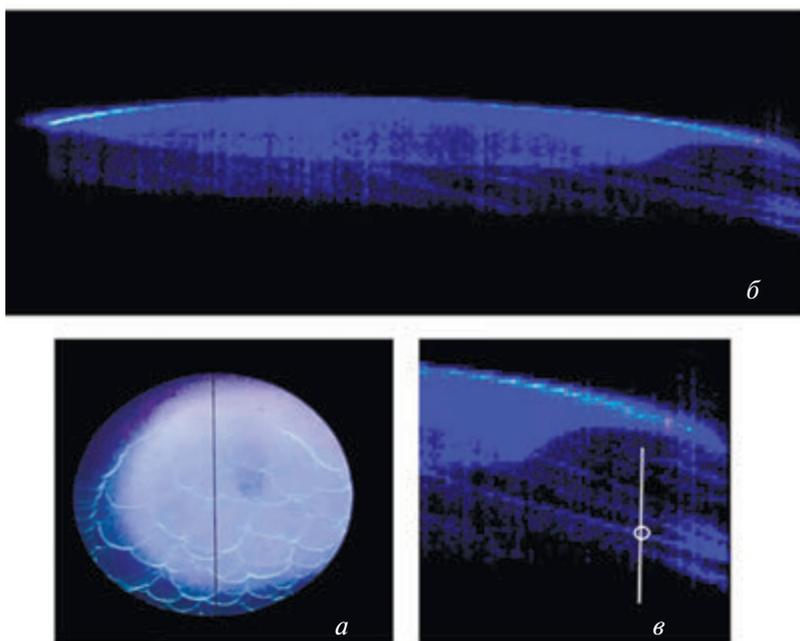
Полученный результат указывает на устойчивость фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом +10% CO<sub>2</sub>, что видно и из кадров скоростной киносъемки, приведенных на рис. 1.5.

Выше было показано, что горение стехиометрических смесей пентана с воздухом при разбавлении аргоном и CO<sub>2</sub> при переходе к горению в цилиндрической трубе становится неустойчивым и приобретает ячеистый характер.

Рассмотрим экспериментальные результаты по исследованию этого ячеистого пламени, вызванного, как установлено выше, газодинамической неустойчивостью, методом 4D-спектроскопии.

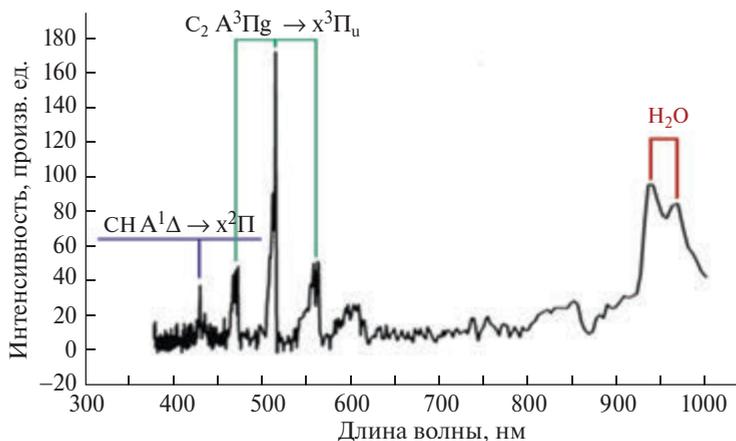


**Рис. 1.11.** Спектр горения смеси пентана с воздухом +10%  $\text{CO}_2$ , давление 1 атм (точка  $x = 105$ ,  $y = 228$ )



**Рис. 1.12.** *а* – Видеокادر ячеистого горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10%  $\text{CO}_2$  + 1%  $\text{CCl}_4$  давление 1 атм; *б* – гиперспектральное изображение (гиперкуб) в псевдоцвете В; *в* – выделенный фрагмент рис. 1.12, *б*

На рис. 1.12, *а* приведен типичный кадр, характеризующий ячеистое горение стехиометрической смеси пентана с воздухом с добавками 10%  $\text{CO}_2$  и 1%  $\text{CCl}_4$  при общем давлении 1 атм. На рис. 1.12, *б* приведен гиперспектральный куб для этого изображения вдоль вертикальной оси в голубой области В, и на рис. 1.12, *в* фрагмент этого куба, на котором указана точка анализа спектра. На рис. 1.12, *б* и 1.12, *в* хорошо видны полосы, связанные с границами ячеек, образуемые вследствие перемещения во времени этих границ.



**Рис. 1.13.** Спектр горения смеси пентана с воздухом + 10%  $\text{CO}_2$  + 1%  $\text{CCl}_4$  давление 1 атм (точка  $x = 15, y = 46$ )

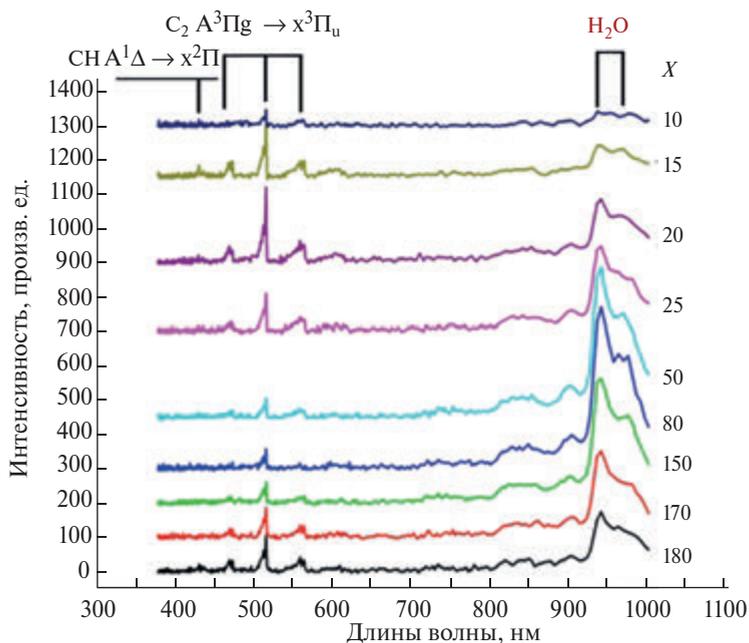
На рис. 1.13 приведен спектр пламени, зарегистрированный в указанной на рис. 1.12, в точке на границе одной из ячеек. Поскольку в смеси присутствует ингибирующая добавка  $\text{CCl}_4$ , интенсивность горения меньше, чем в отсутствие добавки, соответственно выделение тепла меньше, поэтому «горячие» линии атомов Na и K в спектре излучения не наблюдаются.

Этот спектр согласуется с литературными данными [5] и содержит полосы  $\text{CN } A^1\Delta - X^2\Pi$  в области 431 нм,  $\text{C}_2 A^3P_g - X^3P_u$  (переходы 1–0, 0–0, 0–1) в области 470–570 нм [28] и полосы излучения паров воды (например, (1, 2, 0), (3, 0, 0) [27]).

Отметим, что полосы CN и  $\text{C}_2$  относятся к вкладу зоны интенсивного химического превращения (зоны ФП) [5] в суммарный спектр, а полосы излучения паров воды – к области излучения продуктов реакции горения. Это означает, что по отношению интенсивностей полос  $\text{C}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в спектре можно сделать качественное заключение о том, какую зону горения характеризует спектр – зону непосредственно фронта пламени или зону продуктов реакции. Именно, если относительная интенсивность полос  $\text{C}_2$  значительно превышает относительную интенсивность полос воды в пламени, то спектр излучения соответствует зоне горения; если соотношение интенсивностей обратное, то спектр относится к продуктам реакции. На рис. 1.14 приведена развертка по координате спектров излучения стехиометрической смеси пентана с воздухом, разбавленной 10%  $\text{CO}_2$  с присутствием 1%  $\text{CCl}_4$  вдоль оси окна (вдоль вертикальной линии рис. 1.12, в) сверху вниз.

Из рис. 1.14 видно, что вдоль оси окна интенсивности спектральных полос изменяются не симбатно: в то время как относительная интенсивность полос  $\text{C}_2$  имеет максимум при  $x = 20$  и  $x = 180$  (где  $x$  – координата, показанная на рис. 1.9), интенсивность полос  $\text{H}_2\text{O}$  при тех же значениях  $x$  имеет минимум.

Это означает, во-первых, что горение в пространстве неоднородно, иначе интенсивности спектральных линий изменялись бы плавно в сторону уменьшения или увеличения; т.е. методом 4D-спектроскопии удается регистрировать ячей-



**Рис. 1.14.** Спектры горения смеси пентана с воздухом +10% CO<sub>2</sub> + 1% CCl<sub>4</sub> давление 1 атм вдоль оси окна (вдоль вертикальной линии рис. 1.12, *в*)  $y = 46$  ( $t = 9$  мс)

ки горения, как это было сделано методом скоростной киносъемки (рис. 1.7, 1.12, *а*). Во-вторых, то, что интенсивность полос C<sub>2</sub> имеет максимум при тех же значениях ( $x = 20$ ,  $x = 180$ ), при которых интенсивность полос H<sub>2</sub>O минимальна, означает, что при этих значениях  $x$  излучение происходит в основном из зоны фронта пламени. При значениях  $x$ , при которых соотношение интенсивностей полос C<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O обратное, излучение происходит из зоны продуктов реакции. Из сказанного следует, что с использованием метода 4D-спектроскопии удалось установить, что каждая ячейка горения, наблюдаемая на рис. 1.12, *а*, представляет собой по существу отдельный «химический реактор», в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения.

Напомним, что в [10] впервые экспериментально показано, что при наличии неустойчивостей, имеющих термодиффузионную природу (бедные смеси водорода с кислородом) в условиях невесомости существует режим возникновения отдельных изолированных неподвижных ячеек горения, т.е. отдельных «химических реакторов» в горючей среде. В настоящей работе с помощью методов 4D-оптической спектроскопии и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью.

Кроме того, в результате прямой экспериментальной проверки гипотезы Ландау о гидродинамической неустойчивости плоского фронта пламени [11] была установлена взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического [9]. Сказанное означает, что в ячейке фронта горения, вызванной неустойчивостью любой

природы (термодиффузионной, гидродинамической, термоакустической) осуществляется полный цикл превращений, характерный для данного процесса горения.

### Выводы к главе 3

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 ФП от сферического к распространению в трубе в реакторе возникают явления, обусловленные неустойчивостью плоского пламени. Показано, что при торможении ФП вблизи торцевой стенки реактора 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. С помощью методов 4D-оптической спектроскопии и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью. Показано, что любая ячейка горения представляет собой по существу отдельный «химический реактор», в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения. Полученные результаты по спектральному изучению и визуализации распространения фронтов неустойчивых пламен важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

### Литература к главе 3

1. Nonsteady flame propagation, ed. by George H. Markstein, Perg. Press, Oxford, London, 1964.
2. Landau L. On the theory of slow combustion // Acta Phys.-Chim. URSS. 1944. 19. 77–85.
3. Williams F.A., Grcar J.F. A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen–air mixtures // Proc. of the Combustion Institute. 2009. V. 32. № 1. P. 1351–1360.
4. Зельдович Я.Б., Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю. А. Харитона. М: Изд-во «Наука», 1984. 379 с.
5. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad. Press, 1987. P. 566.
6. Sivashinsky G.I., Nonlinear analysis of hydrodynamic instability in laminar flames-I. Derivation of basic equations // Acta Astronaut. 1977. 4. 1177–1206.
7. 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. P. 251–282.
8. Pelcé P., Clavin P. Influence of hydrodynamics and diffusion upon the stability limits of laminar premixed flame // J. Fluid Mech. 1982. 124. 219–237.
9. 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.
10. Ronney P. D. «Premixed-Gas Flames» in: Microgravity Combustion: Fires in Free Fall (H. Ross, Ed.). London, U.K., Academic Press, 2001. P. 35–82
11. Clanet C., Searby, G. (1998), First experimental study of the Darrieus-Landau instability. Phys. Rev. Lett., 27. 3867–3870.

12. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.А., Махвиладзе Д.В., Либрович А.Б., Математическая теория распространения пламени. М.: Изд-во АН СССР, 1980. 620 с.
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](http://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. Егоров В.В., Калинин А.П., Родионов И.Д., Родионова И.П., Орлов А.Г. Гиперспектрометр как элемент системы интеллектуального технического зрения // Датчики и системы. 2007. № 8. С. 33–35.
16. Thomas Alasard. Low Mach number limit of the full Navier-Stokes equations // Archive for Rational Mechanics and Analysis 180 (2006). No. 1, 1–73.
17. Nicoud F. Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows // Journal of Computational Physics. 2000. 158. 71.
18. Williams, F. A. (1985) Combustion Theory. 2<sup>nd</sup> Ed. The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, Ca., 450 p.
19. Akkerman V., Bychkov V., Petchenko A., Eriksson L.-E. Flame oscillations in tubes with nonslip at the walls, Combustion and Flame. 2006. V. 145. P. 675–687.
20. Majda A. Compressible fluid flow and systems of conservation laws in several space variables // Applied Mathematical Sciences. Vol. 53. Springer-Verlag, New York, 1984.
21. Абузов Д.И., Бобылев В.М. Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. М.: Машиностроение, 1987. 271 с.
22. Clavin P. Premixed combustion and gasdynamics // Ann. Rev. Fluid Mech. 1994. 26. 321–352.
23. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback), GB Publishing (2005). 324 p.
24. Pierse R., Gaydon A. The identification of molecular spectra, 1941. N.-Y., London, Acad. Press. 240 p.
25. Icitaga T., 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.
26. Rothman L. S., Gordon I. E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D. etc. «The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database» // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 130. 4–50 (2013).
27. Coheur P.-F., Bernath P.F., Carleer M. and Colin R. et al. A 3000 K laboratory emission spectrum of water // The Journal of Chemical Physics, 122, 074307, 2005.
28. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd edn. Van Nostrand. New York. 1950.

## Глава 4. Исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен, методом скоростной киносъемки

### Аннотация

*Методом скоростной киносъемки проведено исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен,. Рассмотрены режимы распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования методом скоростной киносъемки. Проанализировано возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом. Установлены закономерности взаимодействия сферических пламен водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом. Исследованы особенности термического воспламенения в газовых вихрях.*

**Ключевые слова:** *неустойчивость, водород, углеводород, сферические пламена, ячеистое препятствие, термическое воспламенение, газовый вихрь*

Каждый день, в быту или на рабочем месте, мы встречаемся с устройствами, которые используют или в которых происходит горение. При этом процесс горения может быть полезным, например, костер первобытного человека, печи приготовления пищи, различные технологические процессы, в том числе двигатель внутреннего сгорания. Этот процесс может быть чрезвычайно вредным, в частности, лесные пожары, пожары в шахтах и т.п. Столь широкое применение и значение горения в нашей жизни требует знания закономерностей этого явления. Если произошло зажигание, то осуществляется распространение пламени по горючей смеси. В определенных условиях пламя может ускориться и возникнет детонация – комплекс, состоящий из ударной волны, подпитываемой энергией, выделяющейся при горении, и зоны горения, 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 надежные 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, возможность смешения с горючим газом заранее, обладают многими недостатками: ингибиторы горения водорода, такие как непредель-

ные углеводороды, огнеопасны сами по себе и эффективны только в стехиометрических и богатых смесях, а в бедных смесях эти ингибиторы, наоборот, ускоряют горение. Карбонилы металлов ядовиты и не могут использоваться в присутствии человеческого персонала. Практически безопасные фреоны при нештатном возгорании приводят к образованию токсичного фторфосгена. Физические методы как преграды и сетки могут наряду с подавляющим действием также служить турбулизаторами горения и в определенных 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, которое в этой ситуации, наоборот, желательно. Изложение основ теории горения не входило в задачи авторов настоящей книги. Однако авторы обращают внимание читателя на то, что современная теория горения изложена в ряде ссылок на основополагающие труды и монографии к каждой последующей главе, и читатель может по ним подробно ознакомиться с основами этой области науки.

Как известно, в реальных условиях процессы газофазного горения протекают в условиях нестационарных течений, колебаний плотности и давления, т.е. носят нестационарный характер. К проявлению этих нестабильностей относятся 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 выделения токсичных веществ  $\text{NO}_x$ .

Акустические колебания при горении вызываются неустойчивостями, возникающими при распространении фронта пламени. Эти неустойчивости проявляются в процессах горения в различных формах и могут быть классифицированы как термодиффузионные, гидродинамические и термоакустические.

Термодиффузионная неустойчивость наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е.  $Le \neq 1$  (Число Льюиса  $Le = D/a$ , где  $D$  – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения,  $a$  – коэффициент температуропроводности). Такая неустойчивость приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в горючих смесях, бедных водородом.

Гидродинамическая неустойчивость определяется разницей в плотностях сгоревшего и несгоревшего газа, связанной с тепловым расширением продуктов реакции и также в определенных условиях может привести к возникновению ячеистых пламен.

Термоакустическая неустойчивость 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 неустойчиво. Для сферического ФП его устойчивость объяснялась тем, что радиус и, соответственно, поверхность фронта пламени растут так быстро, что на этом фоне неустойчивость не успевает развиваться. 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 пламени.

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 ФП смесей водорода и углеводородов с воздухом в цилиндрическом реакторе при центральном искровом поджиге.

## **§ 1. Изучение методом скоростной киносъемки режимов распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования**

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 двумерном моделировании горения бедных смесей водорода в работе [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 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 проведено исследование структуры пламен бедных смесей водорода с воздухом в бомбе постоянного объема при атмосферном давлении методом скоростной кино съемки; полученные результаты сопоставлены с известными из литературы численными расчетами и экспериментальными данными.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили с бедными смесями водорода (6.25–15%) с воздухом при начальных атмосферном давлении и температуре  $T_0 = 298$  К.

В качестве установки использовали горизонтально расположенный цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. На одном из торцов реактор был снабжен окном из оптического кварца. 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  $CCl_4$ , а затем водород и воздух до атмосферного давления. Отметим, что инертная добавка  $CCl_4$  до 4% используется для визуализации водородного пламени [12]. Смесь выдерживали 15 мин для полноты перемешивания и проводили инициирование воспламенения искрой (мощность разряда составляла 1.5 Дж). Регистрацию динамики воспламенения и распространения ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60–1200  $s^{-1}$ ). 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  $\varepsilon_T$  определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси  $P_b$  [7]:

$$P_b/P_0 = 1 - \gamma(\varepsilon_T - 1) \quad (1.1)$$

Величину нормальной скорости распространения пламени на начальном участке  $Un$  определяли из соотношения [13]:

$$Un = Vv / \varepsilon_T. \quad (1.2)$$

В выражениях (1.1), (1.2)  $P_b$  – максимальное давление,  $P_0$  – начальное давление,  $\gamma$  – показатель адиабаты исходной смеси,  $Vv$  – видимая скорость пламени на начальном участке.

### Результаты и обсуждение эксперимента

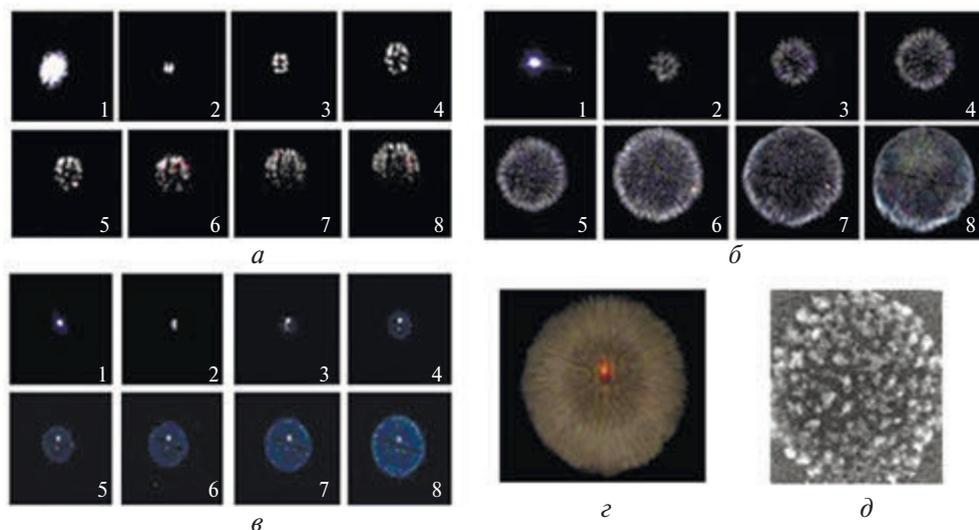
Как видно из рис. 1.1, фронт пламени на начальной стадии развития имеет сферическую форму. На фронте пламени хорошо визуализируются ячейки, при этом диаметр сферы можно экспериментально измерить. Для смесей с концентрацией  $H_2 < 10\%$  фронт пламени имеет сферическую форму только на начальной стадии после инициирования (рис. 1.1, а).

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  $H_2 > 10\%$  скорость фронта пламени возрастает настолько, что действие силы тяжести не успевает проявиться, и пламя распространяется сферически симметрично (рис. 1.1, в, г). Фронт пламени остается ячеистым, при этом с увеличением содержания водорода до 15% размер ячеек пламени уменьшается.

Из рис. 1.1, а видно, что для 8%  $H_2$  в воздухе на начальной стадии характерна сферичность фронта горения (рис. 1.1, а, кадры 2–6). На рис. 1.1, б 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. 1.1, а) 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  $\varepsilon_T$  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  $\varepsilon_T$  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:



**Рис. 1.1.** Результат скоростной киносъемки

*a* – процесса распространения ячеистого фронта пламени 4%  $\text{CCl}_4$  + 8%  $\text{H}_2$  + 88% воздух,  $T_0 = 298\text{K}$ , энергия иницирования 1.5 Дж. Частота кадров  $60\text{ с}^{-1}$  [9];

*б* – процесса распространения фронта пламени, подсвеченного 4%  $\text{CCl}_4$ , в смеси 10%  $\text{H}_2$  + 86% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;

*в* – процесса распространения фронта пламени, подсвеченного 4%  $\text{CCl}_4$ , в смеси 15%  $\text{H}_2$  + 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%  $\text{CCl}_4$ , в смеси 12.5%  $\text{H}_2$  + 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%  $\text{H}_2$  в воздухе, добавка 0.4%  $\text{CF}_3\text{Br}$ , прошло 1.18 с после иницирования [7]

а) «гравитационный» при содержании  $\text{H}_2 < 10\%$ , 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 содержании  $\text{H}_2$  в пределах 10%÷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 концентрационный 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, *a, б*). Укажем, однако, что к понятию сферичности, вернее степени сферичности пламен в различных по форме и величине реакционных объемах требуется осторожный подход: в настоящей работе для вывода о сферичности используется двумерная проекция ФП на торцевую плоскость цилиндрического реактора.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные при численном моделировании ячеистых пламен. Для анализа фронта горения в бедных водородо-воздушных смесях в [10, 14] рассматривали плоскую двумерную задачу и использовали модель термической конвекции в приближении Буссинеска. Редуцированная кинетическая схема реакции окисления водорода, включающая 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 [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.

На рис. 1.2 приведены результаты расчета распространения зоны горения в приближении Буссинеска при *a)  $g = 0$*  ( $g$  – ускорение свободного падения), *б)  $g = 980 \text{ см/с}^2$* , *в) расчет распространения зоны горения при  $g = 0$  на основе анализа уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды [16] (см. Приложение).*

Из рис. 1.2 видно, что учет конвекции, связанной с расширением газа в процессе горения, в отсутствие силы тяжести в слабо сжимаемой среде не приводит к возникновению ячеистого режима горения (рис. 1.2, *a*); при этом одной из возможностей описать ячеистый режим в отсутствие силы тяжести является учет сжимаемости среды в уравнениях Навье – Стокса (рис. 1.2, *в*). Укажем, что при анализе системы уравнений в приближении Буссинеска, учитывающей редуцированный кинетический механизм окисления водорода из 12 элементарных реакций [10, 14] в отсутствие силы тяжести ячеистый режим горения также отсутствует, как и на рис. 1.2, *a*. Это означает, что использованное упро-



**Рис. 1.2.** Расчет методом конечных элементов [16] (см. Приложение) распространения зоны горения в приближении Буссинеска  $a - g = 0$ ,  $b - g = 980 \text{ см/с}^2$ ,  $c -$  расчет распространения зоны горения при  $g = 0$ , решение уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды,  $\zeta = 16$

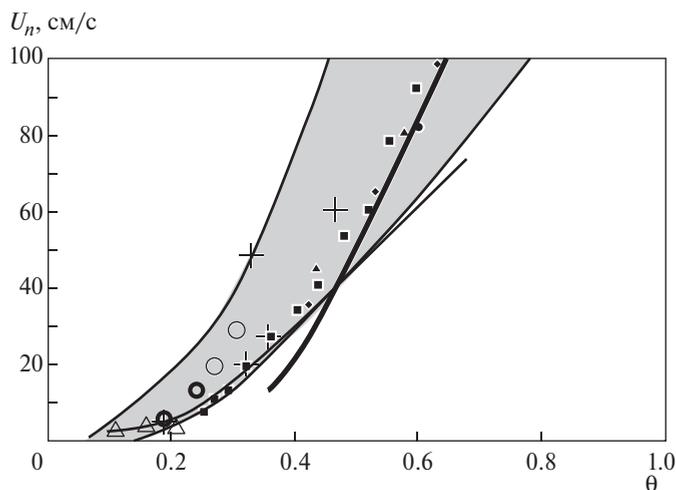
щенное приближение (замена механизма реакции на одну активированную реакцию) заметно не сказывается на результатах качественного расчета.

Таким образом, для моделирования ячеек при гравитационном ( $\text{H}_2 < 10\%$ ) режиме распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях применимо приближение Буссинеска [11]; для описания сферически-симметричного режима в условиях микрогравитации следует использовать уравнения Навье – Стокса для сжимаемой среды.

Представляет интерес выяснение пределов 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. Сравним данные, имеющиеся в литературе по измерению и расчету скоростей горения бедных 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 ( $\theta$  – коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом:  $\theta\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$ ). 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. рис.1 из [2]), крестики – экспериментальные данные [10], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции (рис. 2 из [9]), жирные кружки – данные двумерного расчета с учетом поля скоростей (рис. 3 и рис. 4 из [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].

Также из рис. 1.3 следует, 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. Ины-

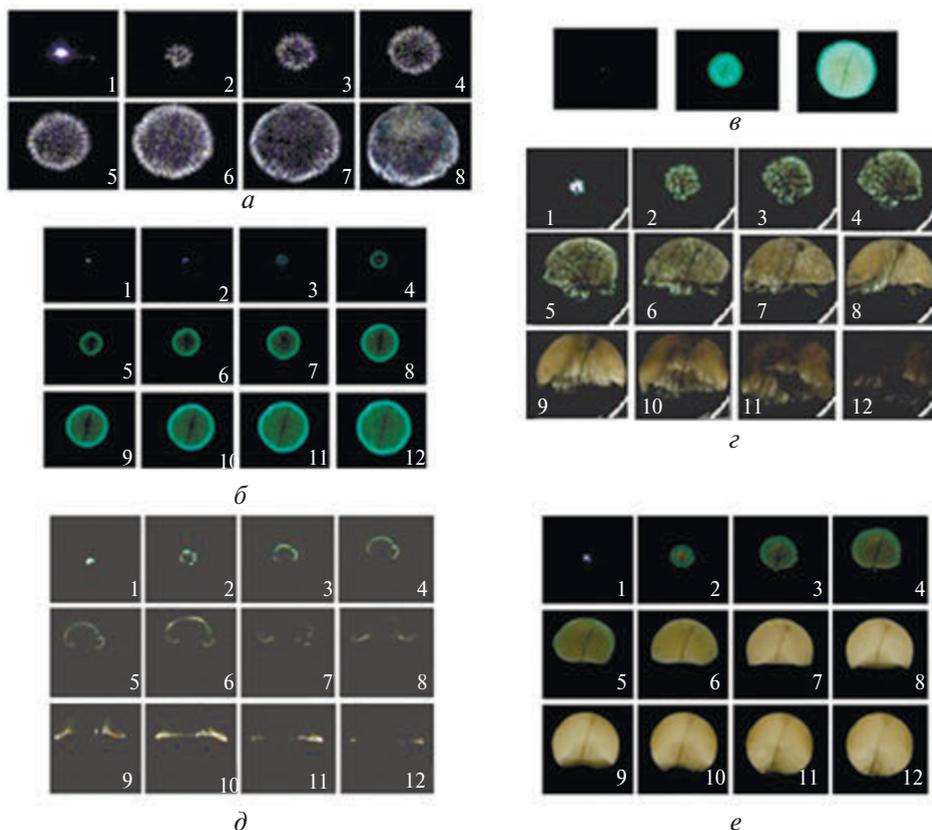


**Рис. 1.3.** Сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород – воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси ( $\theta$  – коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом:  $\theta\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$ ). Жирная кривая – расчет одномерной задачи [2], тонкая кривая – расчет по аналитическому соотношению [2], точки – данные экспериментальных исследований, цитированные в [2] (см. рис. 1 из [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 водородо-воздушных пламен согласно работе [13], в которой приведены данные нескольких групп авторов

ми словами, удачный подбор параметров позволяет получить согласие с конкретным опытом. 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.

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. На рис. 1.4, *a–e* приведены результаты скоростной киносъемки горения бедных смесей водорода с добавкой изобутена  $\text{C}_4\text{H}_8$ , содержание которой во всех случаях не превышает нижний концентрационный предел воспламенения, составляющий 1.8% [12].

Из сравнения последовательностей видеоизображений, приведенных на рис. 1.4, *a–e* видно, что в присутствии этой добавки горение смесей, содержа-



**Рис. 1.4.** Результат скоростной киносъемки  
 а – процесса распространения фронта пламени, подсвеченного 4%  $\text{CCl}_4$ , в смеси 10%  $\text{H}_2$  + 86% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;  
 б – результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси 1.5%  $\text{C}_4\text{H}_8$  + 10%  $\text{H}_2$  + 88.5% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 300 кадров/с;  
 в – результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси 1.5%  $\text{C}_4\text{H}_8$  + 7.5%  $\text{H}_2$  + 91% воздух при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;  
 з – результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 0.5%  $\text{C}_4\text{H}_8$  + 7.5%  $\text{H}_2$  + 92% воздух при начальном атмосферном давлении;  
 д – результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 1%  $\text{C}_4\text{H}_8$  + 5.8%  $\text{H}_2$  + 93.2% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с;  
 е – результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 1%  $\text{C}_4\text{H}_8$  + 6.5%  $\text{H}_2$  + 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

щих два горючих компонента, заметно ускоряется, т.е. в согласии с [18] наблюдается ускорение изобутоном окисления водорода, который сгорает быстрее, чем в отсутствие изобутена; при этом добавка изобутена в таких количествах не является горючей.

Действительно, из рис. 1.4, а, б видно, что 1.5% добавка изобутена ускоряет горение 10%  $\text{H}_2$  в воздухе по сравнению с 10%  $\text{H}_2$  в воздухе без добавки в не-

сколько раз; из рис. 4, в, г 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, д, е.

Кроме того, как видно из рис. 1.4, б, в, е, 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.

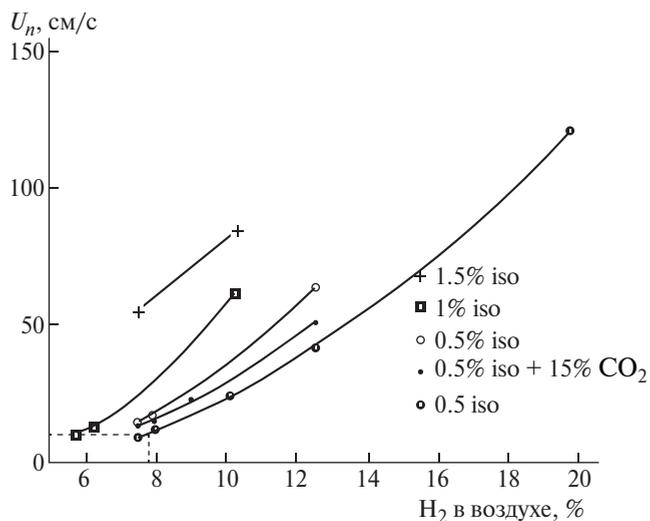
Отметим, что химический механизм горения комбинированных горючих на основе бедных смесей водорода в присутствии углеводородов в литературе не рассмотрен. Вместе с тем решение этого вопроса необходимо для корректного численного моделирования горения бедных бинарных смесей водорода и углеводорода с воздухом. На рис. 1.5 приведены нормальные скорости распространения пламени водородо-воздушных смесей в присутствии добавок изобутена и  $\text{CO}_2$ , 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).

Нормальные скорости горения в отсутствие добавок (0% изобутена (iso)) 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  $\text{CO}_2$  [12] приводит к уменьшению скорости пламени (рис. 1.5).

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%  $\text{C}_4\text{H}_8$  или 2%  $\text{H}_2$  (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] и, 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, б–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.



**Рис. 1.5.** Нормальные скорости горения водородо-воздушных смесей в присутствии добавок изобутена и CO<sub>2</sub>

Резюмируем коротко полученные результаты. Установлено, что ячеистые пламена бедных водородо-воздушных смесей на начальной стадии горения распространяются сферически симметрично. Поэтому для расчета скорости ячеистого горения бедных водородо-воздушных смесей можно использовать изменение 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 содержании H<sub>2</sub> < 10% применимо приближение Буссинеска; привлечение уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды дает возможность описания сферически-симметричного во всех направлениях режима, 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 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> в количествах менее нижнего концентрационного предела воспламенения (до 1.5%) приводят к увеличению, а добавка CO<sub>2</sub> – 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 фронта пламени может являться увеличение адиабатической темпера-

туры горения. Другой причиной может быть изменение кинетики горения при наличии углеводородной добавки.

### Приложение

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 [17] предполагаем, что среда несжимаема, за исключением тепловых эффектов расширения. Форма уравнений Навье – Стокса для несжимаемой среды:

$$\text{grad}(U) = 0, \partial U / \partial t + U \text{grad}(U) + \text{grad}(p) = \nu \text{div}(\text{grad}(U)) + F$$

где  $U$  – вектор скорости,  $p$  – давление,  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $F$  – вектор массовых сил.

Первое уравнение выражает сохранение импульса, в то время как второе выражает сохранение массы.

Используя соотношения  $\text{grad}(U) = 0$  и  $\text{grad}(\text{rot}(U)) = 0$ , и определение  $w = \text{rot}(U)$ , получаем уравнение импульса в виде:

$$\partial w / \partial t + u \partial w / \partial x + v \partial w / \partial y = \nu \text{div}(\text{grad}(w)) - g \partial \rho / \partial x$$

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  $\phi$  таким образом, что  $u = \partial \phi / \partial y$ ,  $v = -\partial \phi / \partial x$ , тогда  $\text{grad}(U) = \partial^2 \phi / \partial x \partial y - \partial^2 \phi / \partial y \partial x = 0$ , и уравнение непрерывности удовлетворено точно, тогда  $\text{div}(\text{grad}(\phi)) = -w$ .

Если  $F$  – сила тяжести, то  $F = (0, -g\rho)$  и  $\text{rot}(F) = -g \partial \rho / \partial x$ , где  $\rho$  – плотность, и  $g$  – ускорение силы тяжести. Если жидкость линейно расширяется с температурой  $T$ , то

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)) \text{ и } \text{rot}(F) = -g \rho_0 \alpha \partial T / \partial x.$$

Для температуры имеем  $\text{div}(\lambda \text{grad}(T)) = \rho_0 C_p (\partial T / \partial t + u \partial T / \partial x + v \partial T / \partial y)$ ,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении.

Скорость реакции первого порядка задается законом Аррениуса  $RC(C, \text{Temp}) = (1 - C) \cdot \exp[\gamma(1 - 1/T)]$  и с учетом диффузии система уравнений принимает вид:

$$\begin{aligned} \partial w / \partial t + u \partial w / \partial x + v \partial w / \partial y &= \nu \text{div}(\text{grad}(w)) - g \partial \rho / \partial x, \\ \text{div}(\text{grad}(\phi)) &= -w, \\ \text{div}(\lambda \text{grad}(T)) + \beta_2 RC &= \rho_0 C_p (\partial T / \partial t + u \partial T / \partial x + v \partial T / \partial y), \\ \text{div}(D \text{grad}(C)) + \beta_1 RC &= \partial C / \partial t + u \partial C / \partial x + v \partial C / \partial y \end{aligned}$$

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. 1.2, а),  $g = 980$  (рис. 1.2, б). Для сжимаемой среды уравнения Навье – Стокса в отсутствие силы тяжести записываются следующим образом [16]:

$$\begin{aligned} \partial U / \partial t + U \text{grad}(U) + \text{grad}(p) = \nu \text{div}(\text{grad}(U)) + \\ + \mu \sigma(\sigma U) + F, \partial p / \partial t + \text{grad}(\rho U) = 0. \end{aligned}$$

При введении функции  $w$  уравнение момента с учетом тождества  $\text{rot}(\text{rot}(w)) = \sigma(\sigma w) - \text{div}(\text{grad}(w))$  принимает вид:

$$\partial w / \partial t + u \partial w / \partial x + \nu \partial w / \partial y = \nu \text{div}(\text{grad}(w)) + \mu(\text{rot}(\text{rot}(w)) - \text{div}(\text{grad}(w)))$$

наряду с уравнениями неразрывности, температуры и концентрации:

$$\begin{aligned} \partial \rho / \partial t + \text{grad}(\rho U) = 0, \\ C_p / (\rho \text{Re} \text{Pr}) \text{div}(\text{grad}(T)) + \beta_2 R C - (\partial T / \partial t + u \partial T / \partial x + \nu \partial T / \partial y) = \\ = C_p (C_p - 1) / (\rho \text{Re}) ((\partial u / \partial y + \partial v / \partial x)^2 + \frac{2}{3} ((\partial u / \partial x + \partial v / \partial y)^2 + (\partial v / \partial y)^2 + (\partial u / \partial x)^2)), \\ \text{div}(D \text{grad}(C)) + \beta_1 R C = \partial C / \partial t + u \partial C / \partial x + \nu \partial C / \partial y. \end{aligned}$$

При этом использовали те же начальные и граничные условия, которые приведены выше, а также полагали  $\text{Re} = 10^5, \text{Pr} = 1, \mu = \nu/3$  (рис. 1.2, в). Масштабы для обезразмеривания были выбраны следующим образом [18]:  $L$  – длина,  $T_0$  – начальная температура, давление  $R\rho_0 T_0$ , скорость  $-(\gamma R T_0)^{1/2}$ , время  $-L/(\gamma R T_0)^{1/2}$ . Безразмерные параметры  $\gamma = C_p/C_v, \text{Pr} = \mu C_p/\lambda = 0,72$  [18] ( $\lambda$  – коэффициент теплопроводности),  $\text{Re} = \rho_0 (\gamma R T_0)^{1/2} L/\nu$ .

## **§ 2. Возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном иницировании искровым разрядом**

Как известно, горение является источником звуковых колебаний. Звук, генерируемый горением, играет важную роль при обеспечении стабильного функционирования двигателей, турбин и т.д. [19], поскольку, в частности, интенсивные колебания давления приводят к нежелательным дополнительным нагрузкам на стенки устройства сгорания. С другой стороны, известно [20], 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  $\text{NO}_x$  [21].

Акустические колебания при горении вызываются неустойчивостями, возникающими при распространении фронта пламени [20, 22]. Эти неустойчивости

проявляются в процессах горения в различных формах и могут быть классифицированы следующим образом (см. начало этой главы). 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,  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности) [23, 24]. Гидродинамическая неустойчивость определяется разницей в плотностях сгоревшего и несгоревшего газа, связанной с тепловым расширением продуктов реакции [22, 25]. Термоакустическая неустойчивость определяется резонансной связью между нестационарным режимом горения и акустическими модами реактора [20, 22, 25]. Критерий возникновения этой неустойчивости предложен Релеем [26], в [27] 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  $\pi$ , колебания гасятся.

Колебания давления, сопровождающиеся звуком, при горении в замкнутых сосудах связывают обычно с термоакустическими неустойчивостями, возникающими при самовоспламенении, детонации и т.д. [28]. До сих пор природа этого явления до конца неясна [28]. В [29] регистрировали колебания 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  $\theta = 0.42$ , однако при горении водородо-воздушной смеси ( $\theta = 0.60$ ) звуковых колебаний не было. На возможность самовоспламенения в процессе распространения пламени во взрывных бомбах указывали в [30]. 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 [21, 31, 32]:

$$\frac{1}{c_0^2} \frac{D^2 P(x, y, z, t)}{Dt^2} - \nabla^2 P(x, y, z, t) = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\gamma - 1}{c_0^2} Q_t \right], \quad (2.1)$$

где  $c_0$  – скорость звука,  $P$  – акустическое давление,  $\gamma$  – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме,  $Q_t$  – скорость тепловыделения, Вт/м<sup>3</sup>.

Если предположить механизм обратной связи в виде, представляющем  $Q_t$  как линейную функцию от  $P$  [32], то можно показать [36], что уравнение (2.1)

представляет собой акустический осциллятор, который возбуждается или затухает в зависимости от того, выполняется критерий Рэлея или нет.

В настоящем параграфе приведены результаты экспериментов по наблюдению акустических неустойчивостей, возникающих при воспламенении смесей водорода с воздухом в цилиндрической бомбе постоянного объема с центральным поджигом.

### Экспериментальная часть

Использовали стехиометрические смеси водорода с воздухом при общем атмосферном давлении и начальной температуре  $T_0 = 298$  К. 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 боковую поверхность реактора, танталовую фольгу толщиной 0.1 мм, покрывавшую 1/4 внутренней боковой поверхности реактора, платиновую фольгу  $12 \times 6$  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 кино съемку проводили через фильтры HC-1 для уменьшения интенсивности засветки матрицы камеры. С этой же целью в отдельных опытах оптическое стекло покрывали тонким слоем талька.

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 искрой. Регистрацию воспламенения и распространения ФП осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60–1200  $s^{-1}$ ). 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].

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  $H_2$ , четыреххлористый углерод  $CCl_4$ , использовали марки ХЧ, чистота использованных фольг составляла: Ti – 99.9%, Ta – 99.99%, Pt – 99.99%.

## Результаты и обсуждение эксперимента

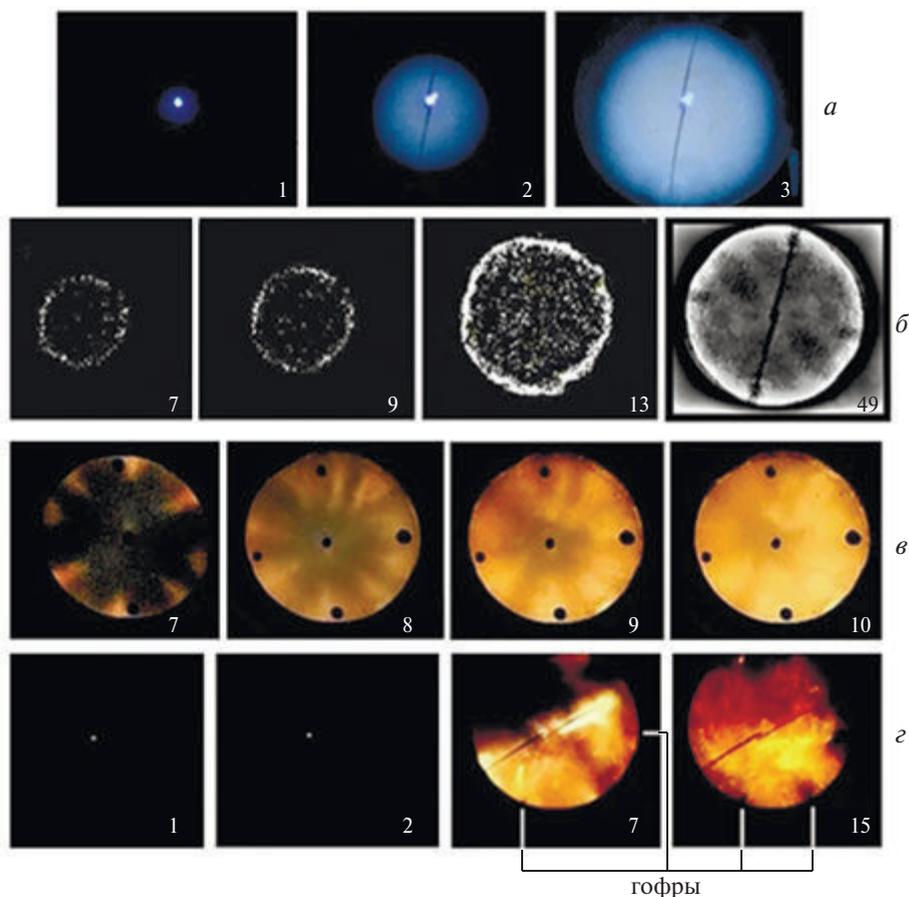
Проведенные эксперименты показали, что особенности свечения при догорании стехиометрической водородо-воздушной смеси в условиях центрального инициирования искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь,  $\text{TiO}_2$ , Ta, Pt), но зависят от ее формы. Нормальная скорость сферического пламени также не зависит от материала поверхности. Эксперименты показали также, что акустические колебания при горении водородо-воздушных смесей в цилиндрическом реакторе при атмосферном давлении возбуждаются иначе, чем в сферическом реакторе.

На рис. 2.1 приведены результаты киносъемки процесса распространения сферического фронта стехиометрического водородо-воздушного пламени с частотой кадров  $600 \text{ с}^{-1}$ . На рис. 2.1, *а* представлены кадры развития ФП в стехиометрической водородо-воздушной смеси, содержащей + 5%  $\text{CCl}_4$ . Видно, что фронт развивающегося пламени имеет сферическую форму без возмущений. На рис. 2.1, *б* представлены результаты киносъемки процесса распространения пламени в смеси  $15\% \text{ H}_2 + \text{воздух} + 3\% \text{ CCl}_4$ . Видно, что ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения. На рис. 2.2 приведены осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей  $30\% \text{ H}_2 + \text{воздух}$  и  $15\% \text{ H}_2 + \text{воздух} + 3\% \text{ CCl}_4$ .

Из рис. 2.2 видно, что акустические колебания возбуждаются после достижения максимума давления, причем в 15% смеси эти колебания возбуждаются позже, чем в стехиометрической смеси в отличие от [28]. В работе [28] 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 [28]).

Из рис. 2.2, *б* видно, что вызванные термодиффузионной нестабильностью [23, 24] 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 (135 см) по сравнению с [28], в которой диаметр сферической бомбы составлял 38.4 см (см. рис. 3 из [28], кривая  $\theta = 0.4$ ). В нашем реакторе термоакустические неустойчивости, как видно из рис. 2.1, *а*, *б* и 2.2, 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 [25] были обнаружены ячеистые пламена, возникающие в разбавленных стехиометрических смесях углеводород – воздух после касания фронтом пламени стенок цилиндрического реактора и обусловленные возникновением газодинамической неустойчивости (см. также главу 3). Это означает, что природа наблюдаемых нами колебаний давления (рис. 2.2) также может быть обусловлена газодинамической неустойчивостью, возникающей после касания пламенем боковых стенок реактора [27], поскольку обе неустойчивости – газодинамическая и акустическая – экспериментально наблюдаются



**Рис. 2.1.** Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.  $T_0 = 298\text{K}$ ,  $E_0 = 1.5$  Дж.

*a* –  $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}} + 5\% \text{CCl}_4$ , частота кадров  $600 \text{c}^{-1}$

*б* –  $14.5\% \text{H}_2 + \text{воздух} + 3\% \text{CCl}_4$ , частота кадров  $300 \text{c}^{-1}$

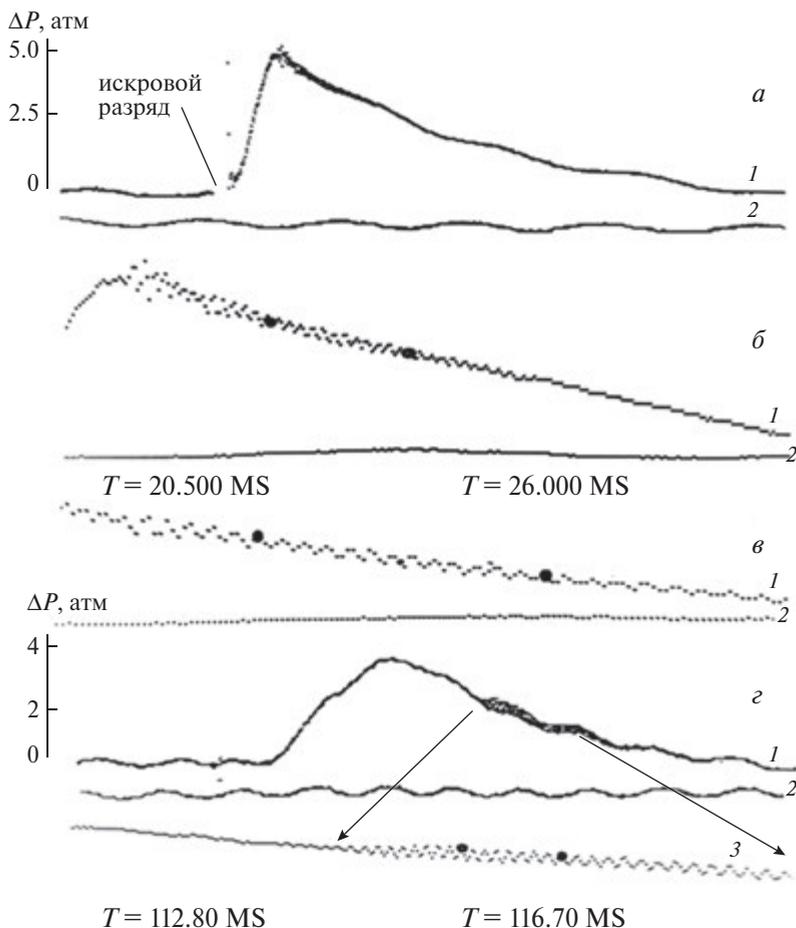
*в* –  $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ , фильтр HC-1, оптическое окно обработано тальком, поверхность – нержавеющая сталь, частота кадров  $600 \text{c}^{-1}$ ,

*г* –  $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ , 2 фильтра HC-1, Ti фольга с гофрами (отмечены на кадрах 7 и 15) расположена в нижней части реактора, частота кадров  $600 \text{c}^{-1}$

в одном и том же временном интервале. Проверка этого предположения требует дальнейшего исследования.

На рис. 2.1, *в*, *г* и рис. 2.3, *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,  $\text{TiO}_2$  с гофрами, рис. 2.1; Pt и Ta, рис. 2.3).

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 реализа-

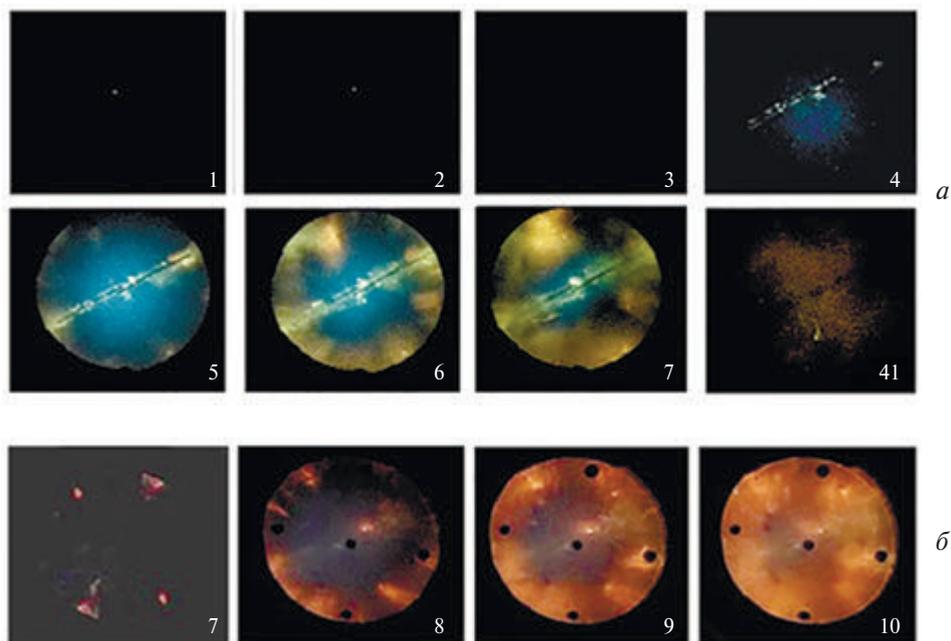


**Рис. 2.2.** Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей: 1 – сигнал при инициированном воспламенении, 2 – сигнал сравнения, жирные точки – временной интервал: а, б, в –  $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ , различные временные интервалы; г – 15%  $\text{H}_2 + \text{воздух} + 3\% \text{CCl}_4$ , 3 – растянутый временной интервал

ции продольных колебаний газа в реакторе. Это означает, что метод скоростной киносъемки позволяет визуализировать продольные колебания догорающего газа.

Из этих рисунков видно, что в случае гладкой внутренней поверхности реактора наблюдаемый характер догорания горючей смеси (ср. кадр 8 рис. 2.1, в, кадр 6 рис. 2.3, а, кадр 8 рис. 2.3, б) 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 в глубь реактора на 1 см (см экспериментальную часть). Было установлено (рис. 2.1, г, фольга  $\text{TiO}_2$  с гофрами), что в случае негладкой внутренней поверхности реактора наиболее интенсивное догорание



**Рис. 2.3.** Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров  $600 \text{ с}^{-1}$ . Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке.  $T_0 = 298 \text{ К}$ ,  $E_0 = 1.5 \text{ Дж}$ .  
*a* –  $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ , 1 фильтр HC-1, Pt фольга расположена в нижней части реактора,  
*б* –  $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}}$ , 2 фильтра HC-1, Ta фольга расположена в нижней части реактора

горючей смеси происходит в области неоднородных течений газа, а именно в области гофров.

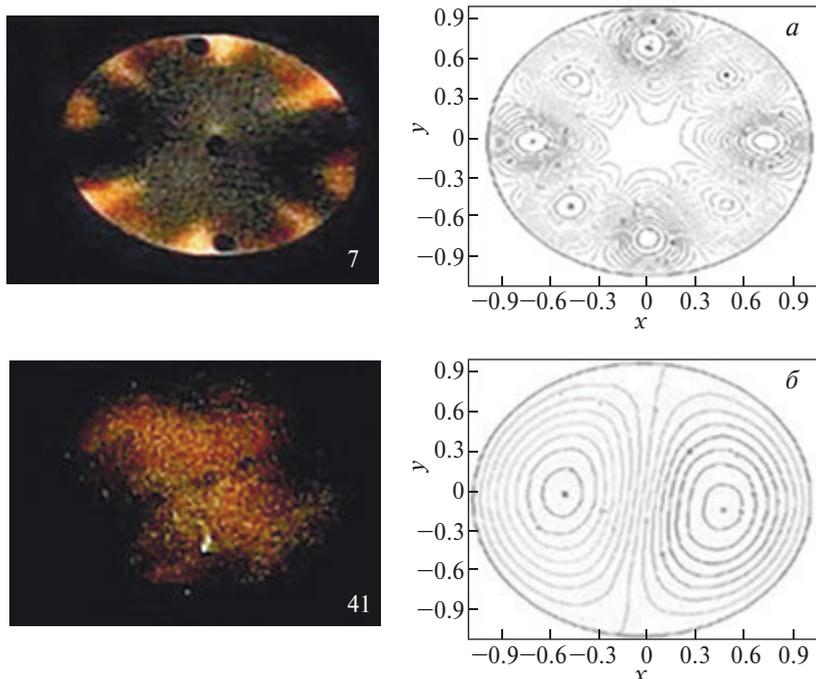
Представляет интерес сопоставить частоты осцилляций, наблюдаемые непосредственно на осциллограммах давления (рис. 2.2) и собственные частоты продольных колебаний наполненного газом цилиндра (рис. 2.1, *в*, 2.3), наблюдаемые визуально по различной пространственной интенсивности догорания горючей смеси.

Для определения продольных мод цилиндрического реактора, достаточно положить правую часть уравнения (2.1) равной нулю. Полагая  $P(x, y, z, t) = \exp(i \omega t) v(x, y, z)$  получим хорошо известное [15, 32] уравнение на собственные значения:

$$\nabla^2 v(x, y, z) = \frac{\omega^2}{c_0^2} v(x, y, z), \quad (2.2)$$

где  $\omega$  – 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



**Рис. 2.4.** Кадры видеосъемки из рис. 2.1 и 2.3 и рассчитанные моды колебаний воздуха в цилиндре: *а* – 36-я мода; *б* – 4-я мода

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. 2.2, *б* для момента времени 21 мс  $\Delta P = 4$ ,  $P = 1$ , и, соответственно  $\Delta T = 273 \cdot 4 \approx 1000^\circ\text{C}$ , для этой температуры  $c_0 \approx 1000$  м/с [33], а для момента времени 27 мс  $\Delta P = 3.5$ ,  $P = 1$ , и, соответственно  $\Delta T = 273 \cdot 3.5 \approx 900^\circ\text{C}$ ; для этой температуры  $c_0 \approx 900$  м/с [33]. На рис. 2.4 представлены кадр видеосъемки 7 из рис. 2.1 и кадр 41 из рис. 2.1 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 ( $T \approx 900^\circ\text{C}$ ) получаем для 4-й моды  $w = 0.7$  КГц. Из рис. 2.2, *б* в интервале времени 20.5 мс – 26 мс и Рис 2.2, *в* в интервале времени 112.5 мс – 116.7 мс из осциллограмм давления получим частоту осцилляций  $\sim 1.9$  КГц, которая согласуется со значением  $w = 1.11$  КГц, рассчитанным из уравнения (2.2) по алгоритму [15].

Из рис. 2.2 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. 2.2, что также согласуется с проведенным расчетом для более низкой моды продольных колебаний  $\omega = 0.7$  КГц.

Проведенное выше сопоставление носит иллюстрационный характер и не позволяет, например, интерпретировать более сложный модовый состав колебаний, наблюдаемый для 15% водородо-воздушной смеси (рис. 2.1, б, кадр 49).

Резюмируем кратко полученные результаты. На примере горения водородо-воздушных смесей (30 и 15%  $H_2$ ) показано, что метод скоростной кино съемки 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 термоакустические колебания при горении водородо-воздушных смесей в цилиндрическом реакторе при атмосферном давлении возбуждаются иначе, чем в сферическом реакторе, и при этом зависят от размера реактора.

### **§ 3. Взаимодействие сферических пламен водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкоячеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом**

Влияние препятствий, находящихся в разных объемах, заполненных реакционно-способной 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 геометрии преграды.

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 [34, 35]. При изучении быстро ускоряющихся пламен можно наблюдать переход дефлаграционного горения в детонационно-подобное, при котором, однако, скорость сверхзвуковой волны горения в присутствии препятствий существенно ниже скорости Чепмена – Жуге [36, 37]. 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 (детонационноподобное), разрушительное воздействие которого сильнее установившейся волны Чепмена – Жуге [38]. Следует отметить, что воздействие препятствий, согласно [34], 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 сетки, что является предметом настоящего исследования. При этом происхо-

дит 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 [39], что должно способствовать замедлению и потуханию пламени. Такой двоякий механизм действия препятствий обуславливает то, что физические методы подавления детонации (сетки, сопла и т.д.) [40] не всегда являются эффективными.

В работе [35] изучали влияние турбулизирующих препятствий (сетки и перфорированные сферы с минимальными ячейками  $2 \times 2$  мм и диаметром отверстий 4 мм), расположенных внутри горючей газовой смеси, на видимую скорость горения стехиометрических водородо-воздушных и водородо-кислородных смесей. В опытах всегда наблюдали ускорение горения в 1.5–2.5 раза после препятствий, для водородо-кислородных смесей наблюдали переход горения в детонацию, зависевший от энергии инициирования [35].

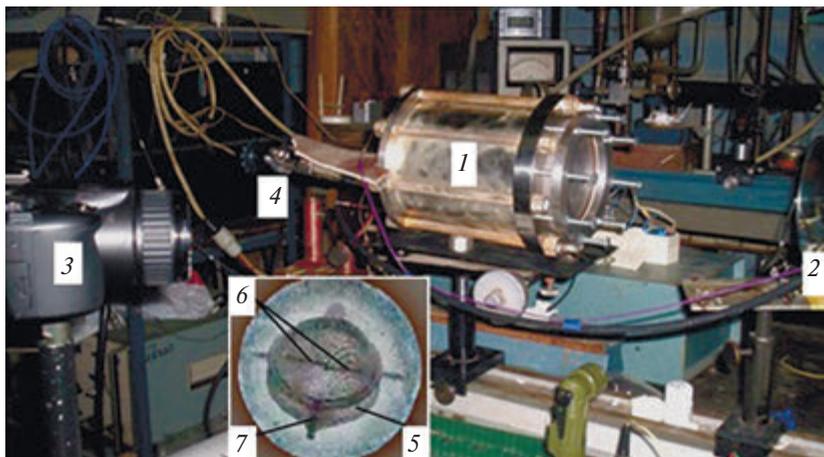
Однако сведения о взаимодействии пламен бедных смесей водорода с воздухом с сеточными препятствиями в литературе практически отсутствуют, хотя такие эксперименты представляют интерес для установления влияния противоположно действующих факторов: ускоряющих развитие неустойчивости и замедляющих пламя (обрыв активных центров на поверхности препятствия).

Целью настоящего параграфа 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  $T_0 = 298$  К. Использовали горизонтально расположенный цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. Реактор был снабжен окном из оптического кварца на одном из торцов (рис. 3.1). 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, состоящую 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<sup>2</sup>),  $d = 4$  см (диаметр проволоки 0.25 мм, размер ячейки  $0.08$  мм<sup>2</sup>),  $d = 6$  см (диаметр проволоки 0.3 мм, размер ячейки  $0.1$  мм<sup>2</sup>). 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].

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 выдержива-



**Рис. 3.1.** 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  $d = 6$  см, 6 – электроды поджига, 7 – пружина. На врезке – вид внутренней части реактора с сеточной сферой

ли 15 мин для полноты перемешивания и затем 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 –  $60 \div 1200$  с $^{-1}$ ). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем 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 почти инертной [12].

Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали на цифровой запоминающий осциллограф С8-2. 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  $\varepsilon_T$  определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси  $P_b$  [23], как и в § 1:  $P_b/P_0 = 1 - \gamma(\varepsilon_T - 1)$  (3.1).

Величину нормальной скорости распространения пламени на начальном участке  $Un$  определяли из соотношения [23]:

$$Un = Vv / \varepsilon_T. \quad (3.2)$$

В выражениях (3.1), (3.2)  $P_b$  – максимальное давление,  $P_0$  – начальное давление,  $\gamma$  – показатель адиабаты исходной смеси,  $Vv$  – видимая скорость пламени на начальном участке.

## Результаты и обсуждение эксперимента

Во всех экспериментах пламя, инициированное внутри сеточной сферы, проходило через ячейки сетки (кроме смеси 4%  $\text{CCl}_4$  + 7.5%  $\text{H}_2$  с воздухом). Это означает, что взаимодействие сравнительно медленно распространяющегося пламени (нормальная скорость пламени в смеси 15%  $\text{H}_2$  с воздухом в  $\sim 6$  раз меньше чем в стехиометрической смеси ( $\approx 50$  см/с) в смеси 10%  $\text{H}_2$  с воздухом и в  $\sim 15$  раз меньше, чем, в стехиометрической смеси ( $\approx 20$  см/с) [12]) с поверхностью, обеспечивающей эффективный обрыв реакционных цепей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), не приводит к потуханию пламени. Таким образом, влияние гетерогенного обрыва активных центров горения на распространение пламени в наших условиях недостаточно для срыва пламени.

Было установлено, что смеси 4%  $\text{CCl}_4$  + 7.5%  $\text{H}_2$  с воздухом не проходят через сетки, однако внутри сетки наблюдаются отдельные ячейки пламени. В отсутствие сетки ячеистое пламя этой смеси, также 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 должно наблюдаться в непосредственной близости к нижнему концентрационному пределу распространения пламени (который для водородо-воздушной смеси составляет  $\sim 5\%$   $\text{H}_2$  [12]).

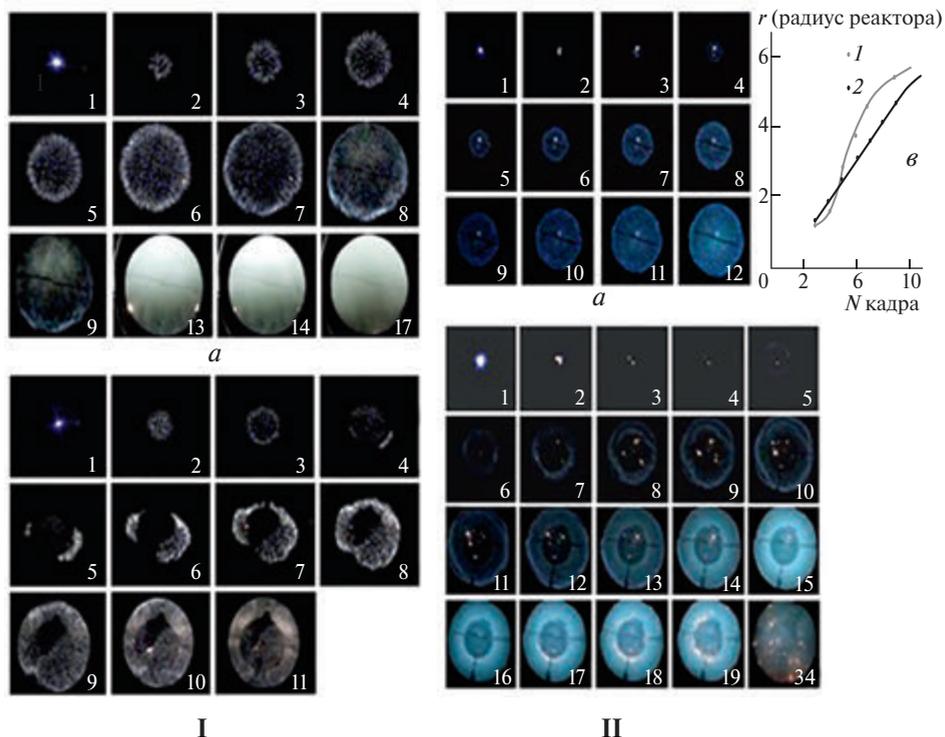
На рис. 3.2 представлены последовательности видеоизображений распространения фронта пламени, подсвеченного 4%  $\text{CCl}_4$ , в смесях 10%  $\text{H}_2$  и 15%  $\text{H}_2$  с воздухом, соответственно, иллюстрирующие влияние сеточной сферы на динамику распространения пламени. Видно, что после прохождения преграды фронт пламени в этих смесях заметно возмущен по сравнению с распространением пламени в отсутствие преграды. Из рис. 3.2 II, а, б видно, что ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения.

На рис. 3.2, в 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 [35]. Затем у стенки реактора опять наблюдается замедление пламени, связанное с изменением условий расширения продуктов горения [12, 23].

Обращает на себя внимание появление потоков горячего светящегося газа из объема, ограниченного сеткой, которое возникает после достижения пламенем стенок реактора (кадры 17–19 рис. 3.2, II, б). В соответствии с имеющимися представлениями о механизме горения водородо – 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.

Было также установлено, что в присутствии сеточной сферы распространение пламени как 10%  $\text{H}_2$ , так и 15%  $\text{H}_2$  в воздухе сопровождается характерным резким звуком, т.е. акустическими колебаниями газа. Следует отметить, что распространение пламени в смеси 10%  $\text{H}_2$  с воздухом в отсутствие пре-



**Рис. 3.2.** I – Результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4%  $\text{CCl}_4$ , в смеси 10%  $\text{H}_2$  + 86% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с:

*a* – в отсутствие сетки; *б* – в присутствии сеточной сферы  $d = 6$  см.

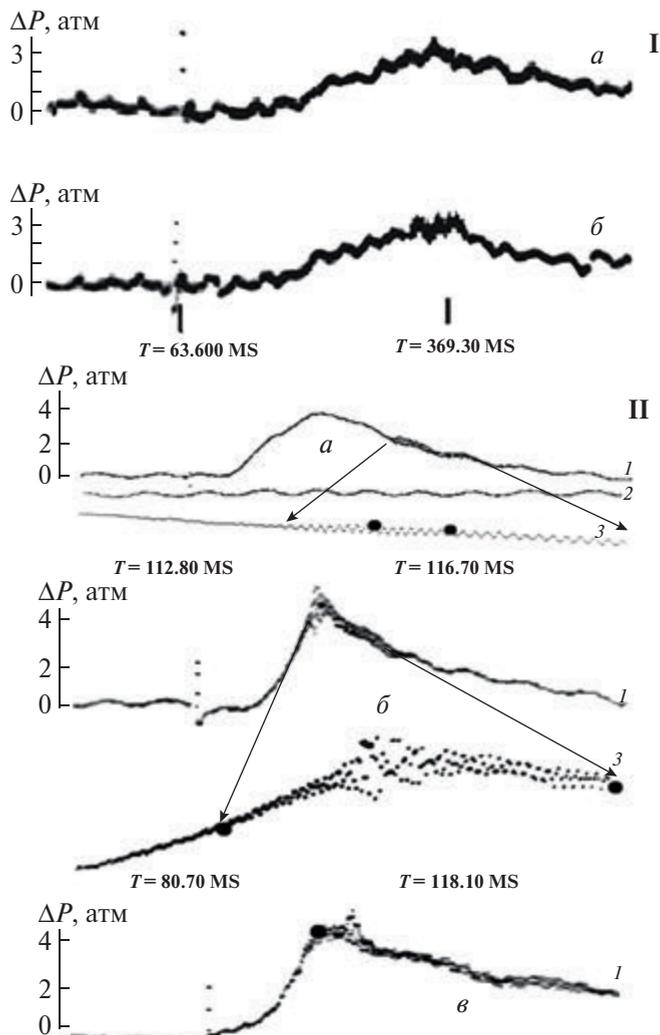
II – Результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4%  $\text{CCl}_4$ , в смеси 15%  $\text{H}_2$  + 81% воздух при начальном атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда. Скорость киносъемки 600 кадров/с:

*a* – 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%  $\text{H}_2$ , II *a, б*)

пятствий внутри реактора звуковым эффектом не сопровождается. На рис. 3.2 приведены зависимости изменения общего давления от времени для указанных смесей при распространении пламени в присутствии сетки.

Из рис. 3.3, I, *б* следует, что в присутствии сетки в 10% смеси  $\text{H}_2$  с воздухом возбуждаются акустические колебания, и скорость подъема давления становится выше по сравнению с процессом в отсутствие сетки в согласии с [35].

На рис. 3.3, II видно, что в 15% смеси  $\text{H}_2$  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. боль-



**Рис. 3.3.** Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей. I – 4%  $\text{CCl}_4 + 10\% \text{H}_2$  в воздухе; *a* – в отсутствие сетки; *б* – в присутствии сетки  $d = 6 \text{ см}$ . II – 4%  $\text{CCl}_4 + 15\% \text{H}_2$  в воздухе; *a* – в отсутствие сетки; *б* – в присутствии сетки  $d = 3 \text{ см}$ ; *в* – в присутствии сетки  $d = 4 \text{ см}$ ; 1 – сигнал при инициированном воспламенении, 2 – сигнал сравнения, жирные точки – интервал времени; 3 – растянутый временной интервал

шего размера, чем используемая в настоящей работе (см. рис. 3 из [28], кривая  $\theta = 0.4$ ) акустические колебания возникают раньше достижения максимума давления. Следует обратить внимание на тот факт, что чем больше диаметр сетчатой сферы, тем позже возникают акустические колебания, регистрируемые датчиком давления (ср. рис. 3.3, II, *б* и II, *в*,  $\sim 10 \text{ мс}$  и  $\sim 25 \text{ мс}$  соответственно). Это означает, что наличие сетчатой преграды приводит к развитию неустойчивостей на фронте горения и возникновению акустических колебаний. В следующей серии экспериментов было показано, что процесс хими-

ческого превращения в стехиометрической смеси ПГ с воздухом для всех использованных в данной работе сетчатых 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. 3.4).

Это означает, что механизм проникновения такого пламени через препятствие отличается от механизма для водородо-воздушных смесей. На рис. 3.4, *a* приведена последовательность видеоизображений при распространении пламени смеси ПГ с воздухом через сетчатое препятствие, на рис. 3.4, *б* – 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 сетчатого 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 сетчатого препятствия с использованием соотношений (1) и (2) дает  $\sim 27$  см/с – величину, близкую к нормальной скорости сферического пламени для этого состава смеси (35 см/с [12]). 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, гидропероксида) диффундируют сквозь ячейки сетки и инициируют распространение пламени вне сеточной сферы.

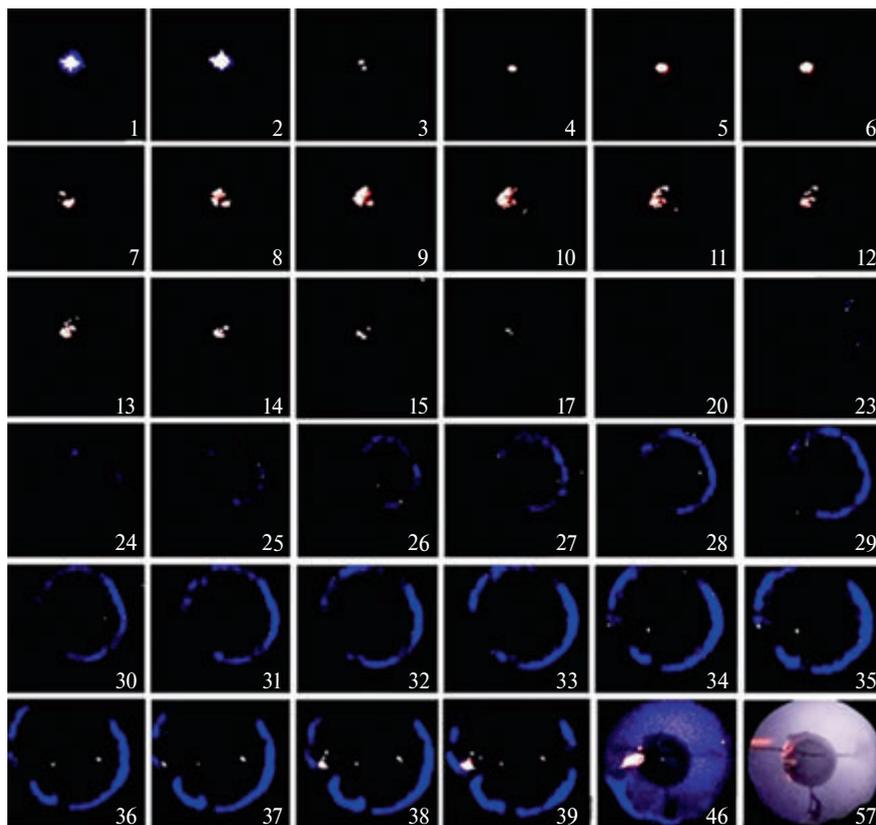
В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие акустических колебаний при горении данной смеси, т.е. наличие сетчатой преграды не приводит к турбулизации фронта горения и возникновению акустических колебаний.

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  $U_n$  и кривая средних значений этой величины.

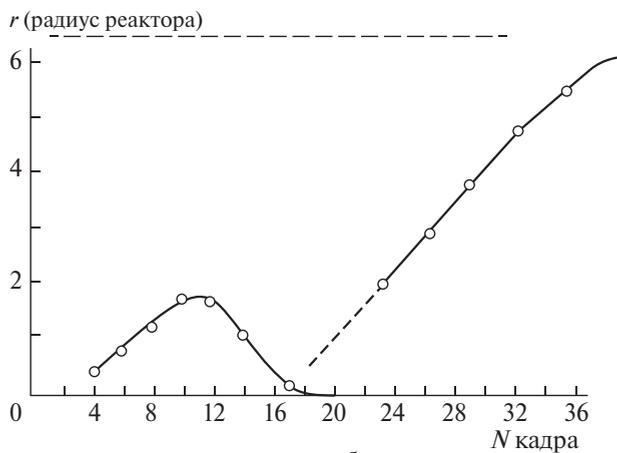
Отметим, что нормальная скорость распространения пламени в смеси ПГ – воздух составляет 35 см/с, т.е. величины  $U_n$  для рассматриваемых трех смесей близки.

При этом мольная теплота сгорания природного газа значительно выше, чем водорода [12]. Таким образом, согласно только тепловой теории [23], 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 [41, 42]. Причина остановки пламени ПГ – воздух связана с тем, что атомы водорода легко проникают через сеточное препятствие, а носители цепей в горении 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<sup>2</sup>, при этом пламя смеси 15%  $H_2$  в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии



*a*



*б*

**Рис. 3.4.** *a* – 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

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.

#### § 4. Термическое воспламенение в газовых вихрях

В лабораторных [36, 37, 43, 44] и в крупномасштабных экспериментах [45, 46] было продемонстрировано, что препятствия, расположенные на пути распространяющегося пламени, могут обеспечить быстрое ускорение пламени. При этих условиях подробный кинетический механизм процесса отступает на второй план и достаточно представление брутто-процесса эффективной реакцией Аррениуса. Таким образом, первостепенное значение начинают играть газодинамические особенности процесса.

Качественно механизм этого ускорения пламени хорошо понят. Тепловое расширение горячих продуктов процесса вызывает движение несгоревшего газа. В присутствии препятствий в этом потоке может возникать турбулентность. Турбулентность увеличивает локальную скорость горения путем увеличения площади поверхности пламени и скорости передачи массы и энергии. Увеличивающаяся скорость горения обеспечивает, в свою очередь, более высокую скорость потока в несгоревшем газе. Такая обратная связь приводит к непрерывному ускорению распространения пламени. При соответствующих условиях это может привести к переходу в детонацию.

В зависимости от чувствительности смеси турбулентность высокой интенсивности может понизить полную скорость горения при сильном искривлении пламени и быстрым смешении продуктов сгорания и холодной несгоревшей смеси. Если температура зоны реакции понижена до значения, при котором пламя не может распространяться, пламя может быть локально потушено. Турбулентное тушение играет роль, когда увеличивается скорость несгоревшего газа. Для некоторых слабо инициируемых смесей это может разрушить описанный механизм положительной обратной связи и привести к тушению пламени в целом. Следовательно, и степень ускорения пламени и конечный результат (максимальная достигнутая скорость пламени) зависят от описанных выше конкурирующих эффектов, обусловленных турбулизацией газа [47].

Рассмотрим основные управляющие параметры процессов в реагирующих газовых потоках и некоторые особенности классического подхода к теории турбулентности. В ламинарном пламени заранее перемешанной смеси изменения формы пламени описываются с точки зрения растяжения пламени, которое является комбинацией его деформации и кривизны. Растяжение пламени обусловлено гидродинамическими эффектами в потоке, которые возмущают фронт пламени и локальной кривизной пламени. Укажем, что основные типы неустойчивости

дозвуковых пламен можно классифицировать по причинам, их вызывающим, как термодиффузионные, термоакустические и газодинамические [48]. Растяжение пламени может оказывать положительный или отрицательный эффект на скорость распространения пламени в зависимости от направлений деформации и кривизны, а также числа Льюиса, которое является отношением коэффициентов температуропроводности ( $\alpha$ ) и диффузии ( $D$ ) [12, 24, 49]:

$$Le = \alpha/D = \lambda/\rho C_p D. \quad (4.1)$$

На рис. 4.1 представлены возможные примеры напряжения и искривления на фронте пламени, который построен по принципу Гюйгенса [23]. Поскольку пламя распространяется в области расходящихся потоков (рис. 14, *a*), пламя деформируется так, чтобы ускорить диффузию непрореагировавшего газа в зону реакции, но также и охладить зону реакции. Если  $Le > 1$ , то такая деформация приведет к уменьшению скорости распространения пламени, так как зона реакции охлаждается быстрее, чем увеличивается скорость диффузии. Напротив, при такой же деформации скорость распространения пламени увеличится для смесей с  $Le < 1$ .

На рис. 4.1, *b* показано пламя, распространяющееся в сходящийся поток, что приводит к увеличению скорости пламени для  $Le > 1$  и уменьшению скорости пламени для  $Le < 1$ . Для числа Льюиса порядка единицы кривизна практически не влияет на скорость распространения. В областях выпуклого пламени (рис. 4.1, *b*, вершина) поверхность пламени увеличивается, в то время как зона реакции охлаждается. Противоположное происходит в областях с вогнутым пламенем (рис. 4.1, *b*, низ).

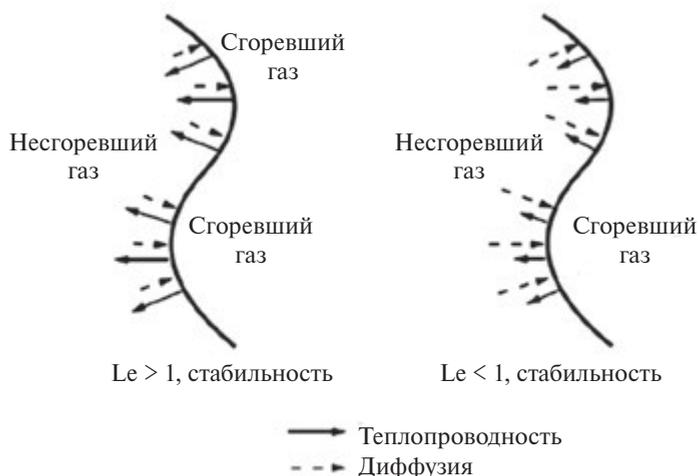
Рис. 4.2 иллюстрирует стабилизирующие и дестабилизирующие эффекты, связанные с числом Льюиса. Для  $Le > 1$ , скорость распространения тепла выше, чем скорость диффузии; это стабилизирует пламя, поскольку вогнутые области распространяются быстрее чем выпуклые области. В результате начальные возмущения вдоль поверхности пламени имеют тенденцию сглаживаться, стабилизируя пламя.

Для  $Le < 1$  возмущения структуры пламени усилены, поскольку вогнутые области замедляются относительно выпуклых областей, и это приводит к неустойчивости пламени. Для  $Le = 1$ , скорости диффузии и теплопереноса сбалансированы и не влияют на структуру пламени. Гидродинамические эффекты, связанные с конвекцией, могут усилиться, если поток газа ускоряется. Например, в частично закрытом канале (отверстие) расширение продуктов сгорания приводит к распространению волн сжатия перед пламенем к открытому концу, что вызывает поток несгоревшего газа. Это в конечном счете приводит к увеличению скорости пламени  $S_F$ , представляющей собой сумму скорости несгоревшего газа и ламинарной скорости пламени  $S_L$ . Поскольку пламя далее распространяется в несгоревший газ, то оно ускоряется из-за дополнительной области пламени, создаваемой первоначально осевым профилем скоростей вдоль ширины отверстия.

Турбулентность приводит к сморщиванию пламени (wrinkled flame), при этом поверхность пламени увеличивается от уровня, присущего ламинарному горению  $A$ , к уровню турбулентного горения  $A_T$ . Последствием увеличения площади пламени является увеличение объемной скорости горения до так



**Рис. 4.1.** Возмущения и кривизна фронта пламени: *a* – возмущение в направлении распространения фронта пламени; *b* – возмущение в обратном направлении; *v* – искривление и распространение [23, 50]



**Рис. 4.2.** Стабилизирующие и дестабилизирующие эффекты, определяемые числом Льюиса

называемой турбулентной скоростью горения  $ST$ . Поскольку при турбулизации продукты смешиваются с реагентами при ускоренных турбулентностью процессах переноса, толщина ламинарного пламени  $\delta L$  увеличивается до толщины турбулентного пламени «flame brush»  $\delta T$ .

Существует, очевидно, обратная связь между процессом распространения пламени и турбулентностью газовой среды. Поскольку несгоревший газ потребляется пламенем, может возникать бароклинный вихревой поток [51], который является результатом изменений плотности и давления. Этот процесс рассматривается как турбулентность, сгенерированная пламенем. При этом повышение кинематической вязкости в пламени в связи с повышением температуры ослабляет локальную турбулентность.

Исторически исследование турбулентного горения было первоначально сосредоточено на прогнозировании управляющих параметров турбулентности, таких как  $ST$  и  $\delta T$  [49]. К сожалению,  $ST$  и  $\delta T$  зависят от локальных условий потока, и поэтому сделать предсказания не так легко как в случае турбулентного пламени. Вместо этого разумно сосредоточиться на различных существующих турбулентных режимах горения и сделать определенные упрощения для анализа каждого режима. Для некоторой данной смеси влияние турбулентности на распространение пламени будет изменяться в зависимости от интенсивности и масштаба турбулентности. При ускорении пламени в загражденном канале, приводящем к переходу дефлаграции в детонацию (DDT), вероятно, проходит весь спектр турбулентных режимов горения. Отметим, что основными безразмерными критериями при анализе явлений, связанных с турбулентностью, в дополнение к числу Рейнольдса являются числа Карловитца и Дамкёлера [49]:

$$K_\alpha = \tau_c / \tau_\eta = \delta / S_L / (\eta / u_\eta), \quad (4.2)$$

$$D_\alpha = \tau_T / \tau_c = (l_T / u'_T) / (\delta / S_L), \quad (4.3)$$

где  $\tau_c$  является временным масштабом химических превращений. Интегральное время, длина и масштабы скоростей турбулентности, обозначенные как  $\tau_T$ ,  $l_T$  и  $u'_T$ , характеризуют наибольшую энергию, содержащую вихри (eddies), которые существуют в турбулентном течении. Эти масштабы часто определяются геометрией конструкции, которая ограничивает поток. Энергия передается по масштабам турбулентности до меньших и меньших вихрей посредством каскадного процесса, который заканчивается в так называемом масштабе Колмогорова. Иными словами, любое турбулентное течение включает в себя непрерывный спектр вихревых структур. Крупные вихри создаются за счет неустойчивости среднего течения, затем они передают свою энергию более мелким вихрям, которые, в свою очередь, передают свою энергию еще более мелким.

На рис. 4.3 изображено течение в слое смешения, где можно видеть каскад вихрей (рис. 4.4) от самых крупных вихрей до самых маленьких.

Кинетическая энергия рассеивается только на последних стадиях этого процесса, когда вихревые структуры становятся настолько мелкими, что число Рейнольдса, определенное по размерам мелких вихрей, становится порядка единицы  $Re = \rho u l / \mu \sim 1$ . В этом смысле вязкость играет достаточно пассивную роль.

Определим характерный размер самых маленьких вихрей в турбулентном течении (масштаб Колмогорова). Пусть  $u$  и  $v$  представляют характерные скорости, связанные с самым большим и маленьким размерами вихрей соответственно. Также пусть  $l$  и  $\eta$  будут характерными размерами самых больших и маленьких структур. То есть вихри передают большую часть своей энергии более маленьким вихрям в течение характерного времени  $\sim l/u$ , и поэтому скорость, с которой энергия (на единицу массы) передается вниз по каскаду вихрей от самых больших вихрей определяется как  $\Pi \sim u^2 / (l/u)$ . Когда условия статистически стационарны, скорость, с которой энергия самых больших вихрей пере-

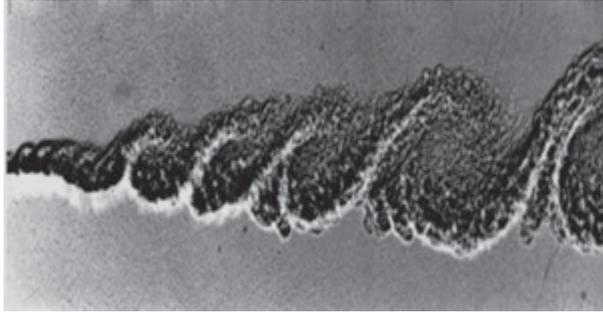


Рис. 4.3. Течение в слое смешения. Каскад вихрей (Brown, Roshko, 1974)

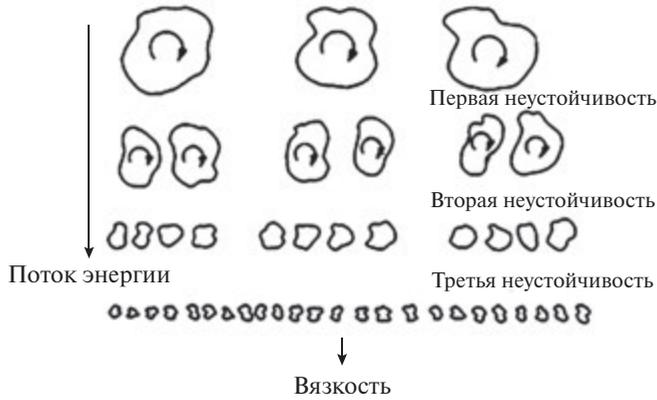
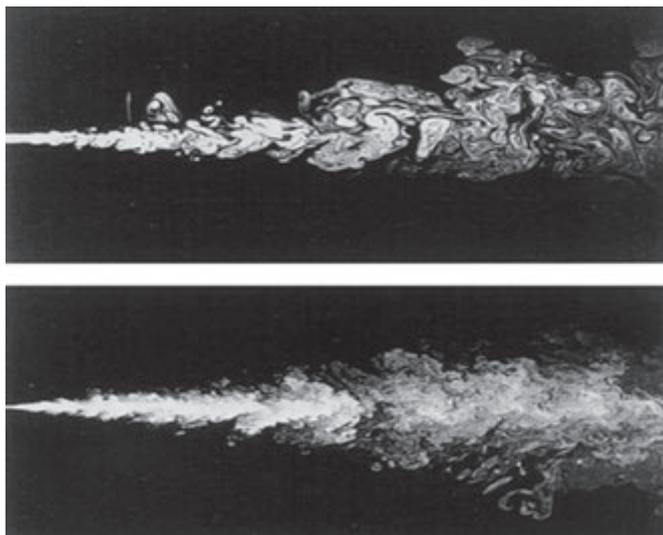


Рис. 4.4. Энергетический каскад

дается вниз по каскаду, должна соответствовать скорости диссипации энергии на уровне мельчайших вихрей. Если бы это было не так, то в этом случае энергия бы накапливалась на каком-то промежуточном этапе каскада вихрей. Мы эту возможность исключаем, поскольку рассматриваем случай, когда статистическая структура турбулентного течения не изменяется с течением времени. Скорость диссипации энергии на уровне мельчайших вихрей определяется как  $\varepsilon \sim \nu S_{ij} S_{ij}$ , где  $-S_{ij}$  тензор скоростей деформации, который в турбулентном течении (за счет наличия широкого диапазона масштабов вихрей) связан именно с мельчайшими вихрями, так как локальные градиенты скорости определяются именно мельчайшими вихрями.  $S_{ij} = \frac{1}{2} (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) \sim \nu / \eta$ . Это приводит к оценке  $\varepsilon \sim \nu (\nu / \eta)^2$ .

Поскольку диссипация энергии турбулентности  $\varepsilon$  должна совпадать с производством турбулентности  $\Pi$ , мы имеем  $u^3 l \sim \nu (\nu / \eta)^2$  (Также мы знаем, что число Рейнольдса, определенное по характерным значениям скорости и размерам мельчайших вихрей, должно быть порядка единицы:  $\nu \eta / \nu \sim 1$ ). Комбинируя два последних соотношения, находим  $\eta / l \sim 1 / Re^{3/4}$  или  $\eta = (\nu^3 / \varepsilon)^{1/4}$ , а также  $\nu / u \sim 1 / Re^{1/4}$ , или  $\nu = (\eta^3 / \varepsilon)^{1/4}$ , где  $Re$  – число Рейнольдса, вычисленное по размерам крупнейших вихрей,  $Re = ul / \nu$ . В обычном эксперименте в аэродина-



**Рис. 4.5.** Влияние числа Рейнольдса на структуру турбулентных струй. Нижняя струя имеет большее число Рейнольдса (P.E. Dimotakis — Physics of Fluids, California Institute of Technology)

мической трубе число Рейнольдса может быть порядка  $Re = 10^3$  при  $\lambda = 1$  см. Из вышеприведенных формул можно легко оценить размер мельчайших вихрей, получим  $\eta \sim 0.06$  мм. Пусть большая часть энергии глобального течения диссипируется на уровне мельчайших вихрей, которые имеют размер меньше миллиметра. Очевидно, что турбулентное течение на уровне мелких вихрей имеет очень тонкую структуру. Более того, чем больше значение числа Рейнольдса, тем размеры мельчайших вихрей меньше. На рис. 4.5 показаны две турбулентные струи при двух различных числах Рейнольдса. При увеличении числа Рейнольдса размер самых маленьких вихрей уменьшается.

Таким образом, чем больше число Рейнольдса, тем турбулентное течение имеет более тонкую структуру на уровне мельчайших вихрей. Характерный размер мельчайших вихрей  $\eta$  и скоростей  $v$  называется масштабом Колмогорова,  $l$  – интегральным масштабом. Следует отметить, что все вышеприведенные оценки, как оказывается, согласуются удивительным образом с экспериментальными данными. На самом деле, эти результаты представляются как наиболее надежные в теории турбулентности.

Итак, время Колмогорова, длина и масштаб скоростей обозначены как  $\tau_\eta$ ,  $u_\eta'$  и  $\eta$  и определены как [52]:

$$\tau_\eta = (v/\varepsilon)^{1/2}; \quad \eta = (v^3/\varepsilon)^{1/4}; \quad u_\eta' = (v\varepsilon)^{1/4}. \quad (4.4)$$

По Колмогорову, направления смещения крупных масштабов исчезают в хаотическом процессе сокращения масштаба, когда энергия передается последовательно меньшим вихрям. Гипотеза Колмогорова о локальной изотропии указывает, что при достаточно высоких  $Re$  мелкомасштабные турбулентные движения статистически изотропичны. Здесь термин локальная изотропия означает изотропию в мелких масштабах. Крупномасштабная турбулентность

может при этом все еще быть анизотропной. Первая гипотеза подобия Колмогорова указывает, что в каждом турбулентном течении в достаточно высоком числе Рейнольдса, у статистических данных мелкомасштабных движений есть некоторая универсальная форма, которая исключительно определена  $\varepsilon$  и  $\nu$  через три уравнения (4.4) и:

$$u\eta'/\eta = 1/\tau\eta; \text{Re}_\eta = u\eta'/\nu = 1.$$

То, что по Колмогорову  $\text{Re} = 1$ , согласуется с утверждением, что каскад вихрей продолжается к меньшим и меньшим масштабам, пока  $\text{Re}$  не уменьшается достаточно для того, чтобы диссипация была эффективной.

Первоначально за ускорение пламени ответственно геометрическое увеличение области пламени, вызванное крупномасштабными структурами в потоке, возникшими, например, за счет взаимодействия ФП с препятствиями. В то же время когда ускорение пламени продолжается, и поток несгоревшего газа турбулизуется, процессы транспорта массы и импульса в пламя ускоряются, и увеличение скорости горения далее способствует ускорению пламени.

Структура турбулентного пламени (flame brush) сильно зависит от интенсивности турбулентности и характерных масштабов горения и турбулентности. Если временный масштаб горения меньше, чем время оборота турбулентного вихря, flame brush может моделироваться структурой, состоящей из большого количества различных ламинарных пакетов «flamelets». Если горение медленно по сравнению со временем оборота вихря, то зоны реакции в «flame brush» становятся распределенными и требуют использования и сравнения различных модельных подходов.

Схема режимов турбулентного горения, известная как диаграмма Борхи (рис. 4.6), иллюстрирует влияние критериев Карловитца и Дамкёлера на турбулентное горение. Когда флуктуации несгоревшего газа  $u'$  меньше, чем ламинарная скорость горения  $S_L$ , окончательный эффект турбулентности состоит в том, чтобы исказить форму ламинарного пламени, не нарушая внутреннюю структуру пламени.

Различные зоны на рис. 4.6 основаны на условных размерностях координат и дают только оценку порядка величины пределов перехода. Переходы между режимами горения в этих пределах не происходят резко, и это является областью интенсивных исследований, посвященных установлению новых критериев с целью более точно охарактеризовать и описать переходы между режимами горения. При этом укажем, что в большинстве практических расчетов турбулентного горения модели горения действительны только для определенного режима горения. Из вышесказанного непосредственно следует, что экспериментальные значения измеренные с использованием определенной установки, не обязательно могут быть воспроизведены в условиях другой установки, даже если обе установки одного и того же типа, например, в статическом реакторе быстрого напуска.

*Очевидно, что результаты эксперимента (например, времена задержки воспламенения) относятся только к той установке, посредством которой они получены, поскольку поведение потоков газа, возникающих в реакторе при*

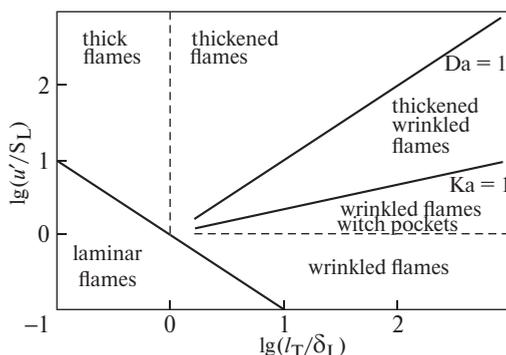


Рис. 4.6. Диаграмма Борхи. Области горения [53]. Сохранена оригинальная английская терминология

напуске в него газовой смеси, может существенно различаться даже для однотипных установок.

Такая ситуация описана одним из авторов в [54] и основные результаты этой работы приведены ниже. Отметим, что распределенное горение в вихрях было исследовано в [55, 56] для определения влияния таких потоков на экологичность и эффективность горения в газовой турбине со сверхнизкой эмиссией NOx. Авторы [55, 56] показали, что вихревой поток обеспечивает высокий скоростной режим в ядре камеры сгорания и, соответственно, лучшее смешение компонентов. В работе же [54] продемонстрировано более глубокое понимание влияния тангенциального напуска газа, как на закономерности газового горения, так и на трактовку экспериментальных результатов.

Как понятно из сказанного выше, изучение распространения и стабилизации пламени во вращающемся горючем газе представляет интерес как для более глубокого понимания закономерностей турбулентного горения, так и термического воспламенения в турбулентных течениях, реализуемых в различных технических устройствах. Специфические эффекты вихревого потока, наблюдаемые при распространении пламени во вращающихся потоках, могут проявляться и в режимах термического воспламенения в завихренных газовых потоках. Проблеме распространения и стабилизации пламени в отдельном вихревом потоке уделялось достаточно большое внимание исследователей [57–59]. Эксперименты, проведенные в работе [57], показали, что при зажигании смеси на максимальном удалении от оси вращения, образовавшийся очаг пламени в виде неправильного сегмента движется к оси вращения. Достигнув центра, очаг пламени трансформируется в тело вращения. Скорость распространения пламени примерно равна или меньше видимой скорости в покоящейся среде. Перемещение очага пламени в центр реактора легко объясняется наличием центростремительных сил, приводящих к возникновению радиального конвективного потока в системе, в которой присутствуют области с сильно различающимися плотностями (исходная смесь и продукты горения).

В работе [58] изучали тушение пламени во вращающемся газе. Использовались смеси метана с воздухом. Смесь зажигали электрической искрой

в центре сосуда. Опыты показали, что пламя распространяется только до некоторого критического радиуса  $r_{кр}$  и затухает. Авторы работы объясняют эффект гашения пламени тем, что процессы горения и охлаждения вращающегося газа сопровождаются сложными радиальными движениями свежего газа и продуктов сгорания, приводящих, в свою очередь, к градиентам скорости вращения газа по радиусу. Этот градиент может вызывать турбулизацию или гашение пламени. Наиболее подробный обзор литературы, касающейся проблемы горения в вихрях, можно найти в работе [59]. Таким образом, из литературных источников следует, что распространение пламени в вихревых потоках горючих смесей имеет ряд специфических эффектов, обусловленных наличием центростремительных сил во вращающемся газе. К сожалению, их влияние на самовоспламенение газовых вихрей, возникающих в реальных потоках, включая потоки с развитой турбулентностью, в условиях с сильно различающимися температурами в различных областях потока практически не изучено.

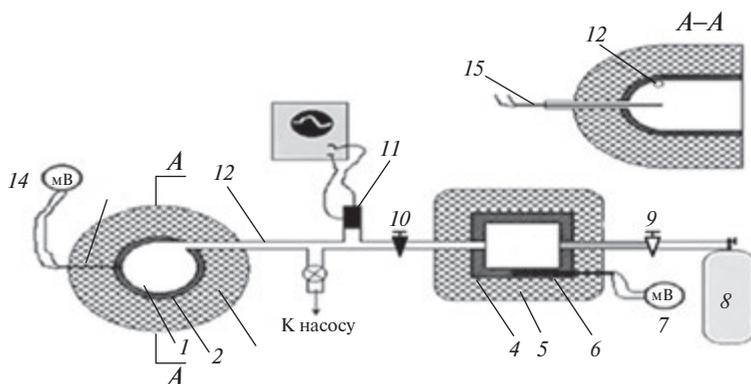
Радиальное расслоение вихревого потока по плотности и возникающие конвективные потоки при вихревом течении газовых и двухфазных смесей должны влиять как на возникновение очагов термического воспламенения, так и на развитие процесса распространения пламени от них (включая индукционный механизм Я. Б. Зельдовича [60]); эти потоки существенно изменяют поле температур и условия теплообмена. В ряде технических установок, например, ГПВРД, эти эффекты могут оказаться очень важными с точки зрения улучшения условий воспламенения и интенсификации горения топлива в воздушном потоке, поэтому их исследование представляется практически ценным.

В связи с этим в [54, 61] была поставлена задача восполнить пробелы в понимании процессов воспламенения в сложных условиях вихревого потока, т. е. экспериментально изучить влияние радиальной стратификации вихревого потока на самовоспламенение и возникающее горение топливно-воздушных смесей.

### Экспериментальная часть

Особенность экспериментальной установки состояла в методике создания вращающегося вихря газовой смеси. В работах [57, 58] вращающийся поток газа формировался за счет вращения реактора вокруг своей оси. Такая методика затрудняет длительный прогрев реактора, необходимый для исследования термического воспламенения, и не может обеспечить высокие скорости тангенциального течения. В [15] вращение горючей смеси осуществлялось в неподвижном нагреваемом реакторе за счет закручивания потока газа при тангенциальном напуске в вакуумированный сосуд. Схема установки показана на рис. 4.7.

Перепускной сосуд, обогреваемый реактор и подводящие коммуникации были изготовлены из нержавеющей стали. Оба сосуда сообщались коммуникацией, снабженной электромагнитным клапаном. Время, в течение которого клапан может находиться в открытом состоянии, устанавливается от 50 мс до нескольких секунд. Внутренний диаметр реактора составлял 14 см. Реактор мог использоваться в двух модификациях: как сферическая камера, в этом случае возможна лишь регистрация давления, и как сферически-цилиндрический

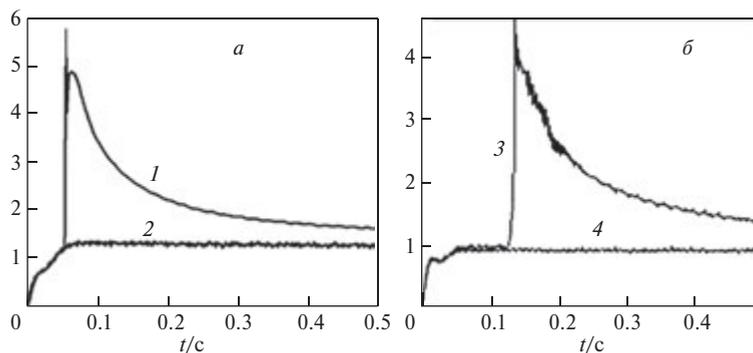


**Рис. 4.7.** Схема установки: 1 – реактор, 2 – электрическая печь и тепловая изоляция, 3 – камера высокого давления (КВД), 4, 5, 6 – электрический нагреватель, тепловая изоляция и термопара, измеряющая температуру КВД, 7 – вольтметр, 8 – камера смешения, 9 – вентиль, 10 – электромагнитный клапан, 11 – датчик давления и система регистрации, 12 – впускной канал, 13 – термопара, 14 – вольтметр, 15 – тонкая термопара, изготовленная из вольфрамовой и рениевой проволочек диаметром 30 мкм

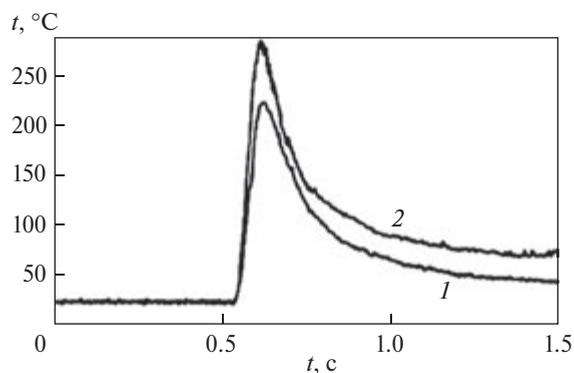
сосуд. В этом варианте через кварцевое окно диаметром 14 см и толщиной 2 см осуществляли проведение скоростной видеосъемки. Методика проведения экспериментов и измерения задержек воспламенения не отличалась от методики, принятой на обычной установке перепускного типа. Воспламенение регистрировалось датчиком давления, термопарой или фотодиодом. Реактор вакуумировали и нагревали до заданной температуры, в перепускной сосуд из смесителя подается заранее подготовленная смесь, время перемешивания газов было не менее 48 ч. В ходе эксперимента осуществляли регистрацию давления датчиком давления «Курант ДИ» и системой сбора информации на основе аналого-цифрового преобразователя. Частота оцифровки во всех экспериментах составляла 1000 Гц.

### Результаты и обсуждение

Эксперименты, проведенные с хорошо изученными смесями, такими как воздушные стехиометрические смеси метана, пропана, пентана и богатыми смесями водорода с воздухом, показали несоответствие результатов измерений известным экспериментальным данным. Прежде всего, задержки воспламенения оказались значительно короче ожидаемых при заданной температуре стенок реактора. Результаты показали также, что минимальные температуры реактора, при которых происходит самовоспламенение, значительно ниже их литературных значений. Так, например, воздушная смесь с содержанием 40% водорода воспламенялась при температуре реактора всего 558 К (285 °С) вместо 773 К (500 °С) при давлении около 1,0 атм. Воздушная стехиометрическая смесь пропана воспламенялась при температуре реактора 630 К (357 °С), в то время как, по литературным данным, приведенным в [15], эта температура составляет 743 К (470 °С). Соответствующие осциллограммы воспламенения представлены на рис. 4.8.



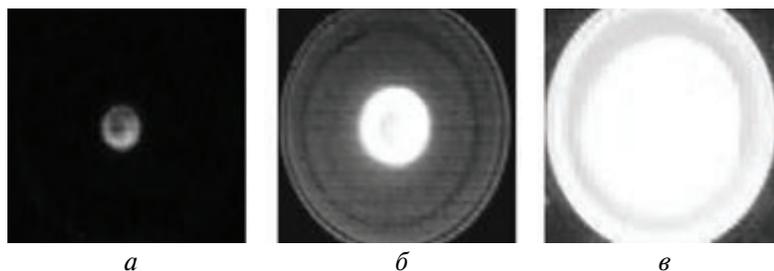
**Рис. 4.8.** Осциллограммы давления, полученные при перепуске смеси 40%  $H_2$  и 60% воздуха (*a*) и воздушной стехиометрической смеси пропана (*б*) в нагретый реактор. Температура стенок: 1 – 558 К, 2 – 552 К; 3 – 630 К; 4 – 620 К



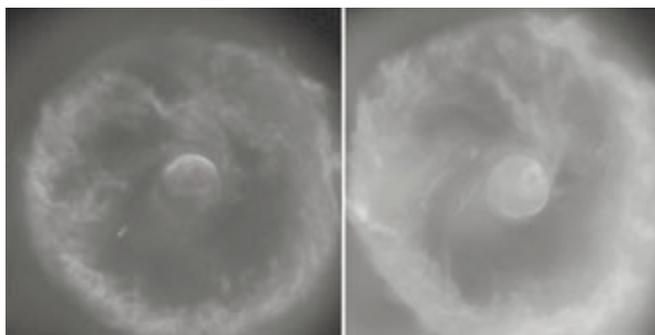
**Рис. 4.9.** Записи сигналов термопары, зарегистрированные в центре реактора при различных давлениях  $P$  в КВД. Температура реактора и КВД – комнатная: 1 –  $P = 0.3$  МПа, 2 –  $P = 1.0$  МПа. Время открытия клапана равно 0.05 с

Полученный эффект понижения температуры термического воспламенения в вихревом потоке не укладывается в существующие представления о самовоспламенении горючих газов и требует объяснения его механизма.

Рис. 4.9 показывает зависимости температуры от времени, зарегистрированные в опытах, в которых воздух при комнатной температуре вводился в откачанный реактор при комнатной температуре. Давление в КВД равно 0.3 МПа. Как видно, чем выше давление в КВД, тем выше пик температуры в центре реактора. Было показано, что по абсолютной величине пик температуры в нагретом реакторе значительно выше, чем его величина в реакторе при комнатной температуре. Отношение температуры в пике к начальной температуре реактора (в градусах К) несколько уменьшается с ростом температуры последнего. Опыты показывают, что температурные пики наблюдаются также, когда газ при высоком давлении водится не в откачанный реактор, а в реактор, содержащий газ при низком давлении. Таким образом, тангенциальный ввод



**Рис. 4.10.** Развитие очага термического воспламенения во времени. Смесь — воздух + 4%  $C_3H_8$ . Температура стенок реактора 630 К (357 °С): а —  $t = 2$  мс; б — 5; в —  $t = 9$  мс

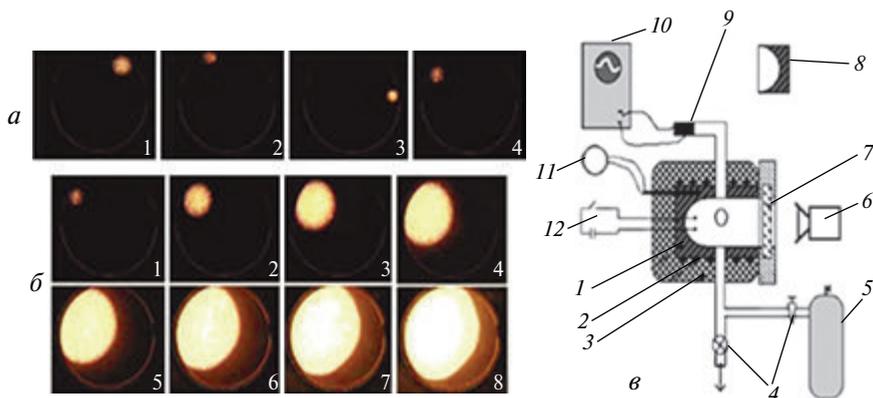


**Рис. 4.11.** Очаг термического воспламенения в центральной области реактора в разные моменты времени. Разница между кадрами 0,1 мс. Смесь — 40%  $H_2$  + 60% воздух. Температура стенок реактора 558 К (285 °С)

газа в реактор приводит к образованию нестационарного вихревого потока, распределение температуры в котором достигает максимума в центре вихря (см. ниже).

Для получения дополнительной информации о процессах, протекающих при напуске горючей смеси в нагретый реактор и ее самовоспламенении, была проведена серия экспериментов с использованием скоростной видеосъемки. Съемку проводили фотокамерой Casio Exilim EXFH25 с частотой 1000 кадр/с и скоростной камерой FANTOM со скоростью 10 000 кадр/с. Примеры такой видеосъемки в виде нескольких отдельных кадров представлены на рис. 4.10 и 4.11.

На рис. 4.11 приведены кадры скоростной съемки центральной области реактора. Оказалось, что в случае тангенциального напуска смеси в нагретый реактор и формирования закрученного вихревого потока воспламенение всегда происходит в центральной области и лишь после этого пламя распространяется по всему объему сосуда. В отличие от результатов работы [58], в которой проводили искровое зажигание смеси во вращающемся реакторе, тушение пламени не наблюдалось. Во всех рассмотренных смесях, однажды возникнув в центре реактора, пламя распространялось по всему объему без



**Рис. 4.12.** *а* – Видеоизображения первичных очагов воспламенения в стехиометрических смесях *n*-пентан – воздух в четырех последовательных экспериментах при температуре стенок: 1 – 650 К; 2 – 643 К; 3 – 645 К; 4 – 649 К. 600 кадров/с,  $P = 1$  атм. Числа на каждом изображении соответствуют последовательному номеру эксперимента;

*б* – последовательности видеоизображений пространственного развития термического воспламенения в стехиометрической смесях *n*-пентан – воздух при температуре реакторных стен 649 К, 600 кадров/с.  $P = 1$  атм. Числа на кадрах соответствуют последовательному номеру видеоизображения;

*в* – схема экспериментальной установки: (1) реактор, (2) электронагреватель, (3) тепловая изоляция, (4) клапаны, (5) смеситель, (6) цифровая видеокамера, (7) оптическое окно, (8) полусферическая вставка, (9) преобразователь давления, (10) АЦП система сбора данных, (11) цифровой вольтметр и (12) цепь искрового зажигания

тушения. Очевидно, что к моменту воспламенения в реакторе устанавливается некоторое распределение температуры по радиусу: в центральной области наибольшая температура, при которой и происходит самовоспламенение; на периферии, в пристеночной области, температура соответствует температуре стенок реактора

Это дает основание предполагать, что радиус области, достаточно прогретой для создания условий, обеспечивающих индукционный механизм распространения пламени, предложенный Я. Б. Зельдовичем [60], больше критического радиуса  $r_{кр}$  [58].

Свечение остывающих продуктов подтверждает факт вихревого течения в реакторе. Съемка центральной области реактора скоростной камерой показала, что в момент термического воспламенения газ в ней практически неподвижен. Такая картина термического воспламенения существенно отличается от наблюдаемой в статической установке с осевым напуском исследуемой смеси [48, 62], т.е. в отсутствие вращения газовой смеси. Проведенные эксперименты по скоростной регистрации термического воспламенения без вращения показали, что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности реактора; при этом в каждом последующем опыте при тех же условиях место возникновения очага меняется (рис. 4.12, *а*).

Это означает, что химическая активность различных участков поверхности меняется от одного эксперимента к следующему. Очевидно, что наблюдаемый характер возникновения горения соответствует режиму зажигания

нагретой поверхностью [50, 62]. Основная особенность процесса зажигания состоит в том, что воспламенение происходит на отдельных участках поверхности при одинаковой температуре поверхности реактора. На рис. 4.12, б приведены последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения, зарегистрированные со скоростью 600 кадров/с, в стехиометрической смеси пентана с воздухом при температуре стенок реактора 620 К, которые соответствуют развитию одного из очагов, представленных на рис. 4.12, а. 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 [54, 61], 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.

Таким образом, воспламенение горючих смесей в обогреваемом реакторе во вращающемся потоке является полностью гомогенным. Если вихревой поток отсутствует, или имеет место другая структура потоков, тогда в установке, показанной на рис. 4.12, в, термическое воспламенение является неоднородным, т.е. режимы термического воспламенения качественно отличаются. Эти режимы, очевидно, не определяются кинетикой реакции, остающейся той же; они связаны только с газовой динамикой. Отметим, что после исследований, осуществленных методом скоростной киносъемки, термическое воспламенение в нагретом реакторе, который рассматривали как однородное по объему воспламенение, оказалось на самом деле распространением пламени от первичного очага химической или тепловой природы в зависимости от экспериментальных условий.

В случае тангенциального напуска поток реагирующего газа, вытекающего из перепускного сосуда со скоростью звука (в начальный момент времени), обтекает нагретую сферическую стенку реактора. По оценкам [54, 61], во вращающемся газе возникают перегрузки более 100 000 g. Появление центробежных сил неизбежно приводит к радиальному расслоению потока реагирующего газа по плотностям. Первые порции втекающего газа прогреваются очень быстро (высокая скорость течения и низкое давление, т.е. очень большой коэффициент температуропроводности). Наиболее прогретые, т.е. наименее плотные, массы газа оказываются в центре вихря [59], а наиболее холодные – на периферии, куда продолжают поступать свежие холодные порции газа.

Вместе с радиальным расслоением газа по плотности устанавливается и температурное распределение. В центральной области реактора собирается малоподвижный газ, первоначально нагретый до температуры стенки реактора. Отвод тепла из этой области затруднен из-за ее удаленности от стенок реактора и малого конвективного теплообмена. Дальнейшее повышение давления в реакторе за счет продолжающегося напуска в него свежей смеси приведет к адиабатическому сжатию и, следовательно, нагреву горючей смеси в центральной части до температуры, превышающей температуру стенки.

Оценим это значение температуры газа в центральной области, при которой происходит термическое воспламенение. Исходя из условия адиабатического сжатия, имеем:  $T_k/T_i = (P_k/P_i)^{(\gamma-1)/\gamma}$ . Здесь индекс  $i$  указывает на начальное состояние газа в реакторе, а индекс  $k$  – на конечное,  $\gamma$  – отношение теплоемкостей. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют обоснованно оценить отношение величин  $P_k/P_i$ .

Будем полагать, что сгорание смеси в реакторе будет полным, если центральная область реактора, в которой произойдет самовоспламенение, будет иметь радиус  $R$ , не меньше критического радиуса гашения пламени  $r_{кр}$ ,  $R \geq r_{кр}$  [58]. Поэтому в качестве начального давления  $P_i$  смеси в реакторе будем принимать давление того количества смеси, которое, будучи сжатым до конечного давления  $P_k$ , займет объем центральной области реактора, ограниченный радиусом  $r_{кр}$ , а температура будет соответствовать минимальной температуре термического воспламенения, взятой из литературных источников.

Численную оценку величины  $P_k/P_i$  проведем на примере стехиометрической смеси пропана и воздуха и богатой смеси водорода и воздуха. Осциллограммы давления при самовоспламенении этих смесей представлены на рис. 4.8, б и 4.8, а соответственно. Из справочной литературы известно, что минимальная температура термического воспламенения пропана в воздухе составляет  $T = 743$  К ( $470^\circ\text{C}$ ). В соответствии с работой [23] примем отношение удельных теплоемкостей для этой смеси  $\gamma = 1.369$ . Таким образом, учитывая, что минимальная температура реактора, при которой происходит воспламенение,  $630$  К ( $357^\circ\text{C}$ ), нетрудно оценить величину  $P_k/P_i \approx 1.84$ .

Рассуждая так же, проведем численную оценку величины  $P_k/P_i$  для богатой смеси водорода и воздуха. Исходя из того, что при атмосферном давлении минимальная температура термического воспламенения водорода  $773$  К ( $500^\circ\text{C}$ ), а значение отношения удельных теплоемкостей  $\gamma = 1.396$ , по данным работы [63], нетрудно получить  $P_k/P_i \approx 3.15$ .

Такой локальный адиабатический нагрев исследуемого газа в центральной области реактора обуславливает воспламенение газа при пониженной температуре.

Чтобы убедиться, что обнаруженный эффект вызван вихревым вращением газа, были проведены контрольные опыты, в которых формирование вихревого движения газа подавлялось в момент напуска смеси в реактор. Для этого в реактор в поперечном направлении к истекающему из перепускного сосуда потоку газа устанавливали кольцеобразное ребро. Внешний диаметр кольца был равен внутреннему диаметру реактора и составлял  $14$  см, а внутренний диаметр —  $11$  см. Такая преграда исключала закручивание потока реагирующего газа, не препятствуя турбулентному движению среды и обеспечивая быстрое перемешивание прогретых и непрогретых слоев газа, а также конвективный теплообмен со стенками реактора. Подавление закручивания потока горючей смеси привело к исчезновению рассматриваемого эффекта.

Результаты этой серии экспериментов убедительно показали, что эффект воспламенения горючих смесей при пониженной температуре связан именно с вихревой природой течения, возникающего в перепускной установке при тангенциальном напуске исследуемой смеси.

Резюмируем полученные результаты. В статической установке перепускного типа с тангенциальным напуском исследуемой смеси экспериментально обнаружен эффект термического воспламенения горючих смесей при температурах реактора значительно ниже температуры термического воспламенения. При этом разница между температурой реактора и температурой термического воспламенения может достигать более 150 К.

Этот эффект вызван прежде всего наличием центростремительных сил, неизбежно возникающих при формировании вихревого потока газа. Результатом действия этих сил на поток является радиальное расслоение газа по плотностям и, следовательно, по температурам. Вращательное движение газа приводит в потоке с градиентом температуры к образованию в центре вихря области с повышенной относительно периферийных слоев газа температурой. В центральной области формируется наиболее горячий и малоподвижный газ и, кроме того, хорошо теплоизолированный от стенок реактора. В зависимости от средней температуры газа и степени повышения давления в нем эта разница может достигать нескольких сот градусов, что подтверждается значительным снижением температуры самовоспламенения горючих смесей по сравнению с известными из литературы значениями.

Повышение давления в реакторе, вызванное напуском смеси, приводит к адиабатическому сжатию и дополнительному нагреву газа. Центростремительные силы способствуют тому, что тепло, которое начинает выделяться с началом химической реакции, аккумулируется в центральной области реактора, создавая, таким образом, благоприятные условия для термического воспламенения.

Исследование обнаруженного эффекта может иметь значение для понимания механизма термического воспламенения турбулентных потоков в различных технических устройствах. Этот эффект может быть использован в ГПВРД для улучшения условий воспламенения и интенсификации горения. Кроме того, в промышленности возможно возникновение аварийной ситуации с образованием вихревых потоков горючих смесей в условиях, казалось бы, исключающих возможность их термического воспламенения.

Обнаруженный эффект локального адиабатического нагрева исследуемой смеси может быть использован для измерения задержек воспламенения в так называемом промежуточном диапазоне температур и задержек воспламенения топливно-воздушных смесей, а именно между температурами и задержками, характерными для экспериментов в ударных трубах и в установках перепускного типа для начальных давлений  $\leq 1$  атм. Этот диапазон в литературе практически не охвачен, поскольку результаты опытов в установках адиабатического сжатия относятся к давлениям, существенно выше атмосферного, а результаты измерений в струевых установках очень редки.

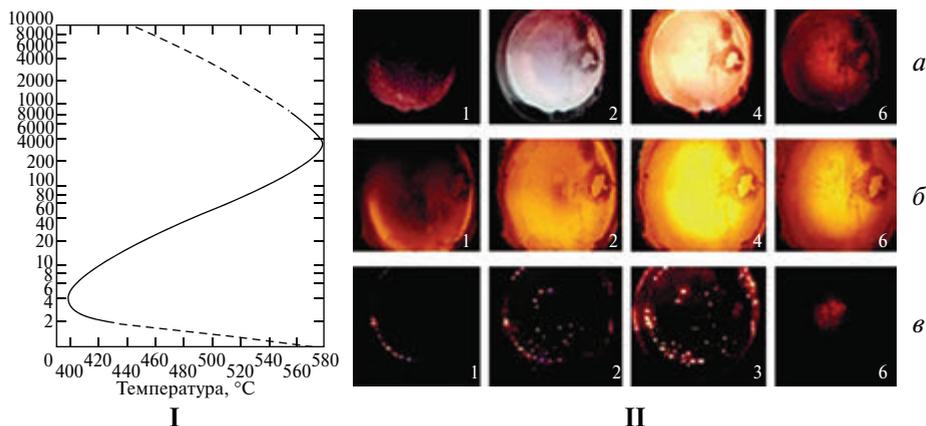
## § 5. Однородное самовоспламенение или локальное зажигание? Термическое воспламенение гремучей смеси вблизи второго предела воспламенения

Известно, что данные о пространственном развитии воспламенения горючих газов при контакте с нагретой поверхностью представляют практический и научный интерес в связи с использованием водорода в качестве топлива в двигателях и других силовых устройствах. Экспериментальные исследования воспламенения проводят часто в статических условиях, когда исследуемую смесь быстро напускают в нагретый вакуумированный реактор. Считается, что воспламенение водорода при низких давлениях ( $>10$  Торр) в нагретом реакторе вблизи нижнего предела по давлению происходит однородно по объему реактора [63].

В [64] показано, что однородное воспламенение смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  может наблюдаться только при давлениях  $>10$  Торр (при давлениях ниже 10 Торр опыты не проводили). При увеличении суммарного давления газовой смеси в условиях быстрого напуска газа время прогрева уменьшается, так как скорость потока газа должна быть увеличена для получения большего давления в реакторе. К моменту завершения напуска газа в реакторе образуется среда, в которой различные части газовой смеси имеют различную историю прогрева [65], что облегчает воспламенение газовой смеси вблизи нагретой поверхности реактора. Это означает, что при росте давления гипотетическое однородное воспламенение в нагретом реакторе переходит в воспламенение нагретой поверхностью [23, 66, 67]. Так же, как установлено в [68], воспламенение стехиометрических и богатых смесей пропана и пентана воздухом при 1 атм в нагретом реакторе начинается с возникновения очага воспламенения на наиболее химически активном участке поверхности, то есть включает стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени, при этом исходная горючая смесь находится в состоянии термического равновесия (период задержки воспламенения может превышать 30 с). В работе [64] исследовано пространственное развитие воспламенения стехиометрических смесей  $\text{H}_2$ , метана и изобутена ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) с кислородом при давлении 10–100 Торр и  $T = 750\text{--}1000$  °К методом высокоскоростной цветной кинематографии. Установлено, что особенности пространственного развития воспламенения определяются материалом и состоянием поверхности реактора. Численное моделирование [69] показало, что поток активных центров от поверхности к объему приводит к неоднородному развитию воспламенения в объеме реактора.

Стимулирующее действие каталитического (Pt) покрытия поверхности реактора на скорость окисления  $\text{H}_2$  изучено в [70]. В [71] показано, что действие катализатора вызвано гетерогенным развитием реакционных цепей, что повышает вероятность воспламенения вблизи поверхности. Поэтому фактором, влияющим на однородность воспламенения, является материал поверхности реактора, воспламенение на которой облегчено как за счет химических свойств ее материала, так и дефектов различной природы.

Область самовоспламенения (строго говоря – термического воспламенения) смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  приведена на рис. 5.1 (I) [12, 63]. При давлениях ниже первого



**Рис. 5.1. I**) Область самовоспламенения (термического воспламенения) смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  [12];  
 II) *a* – последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\% \text{CCl}_4$  при температуре стенок реактора  $500^\circ\text{C}$  1200 кадров/с.  $P = 34$  Торр. Материал стенки – кварц. Цифры на кадре соответствуют номеру последовательного видеоизображения;  
*б* – последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью оксида кальция при температуре стенок реактора  $500^\circ\text{C}$ . 1200 кадров/с.  $P = 30$  Торр. Цифра на кадре соответствует номеру последовательного видеоизображения;  
*в* – последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью сажи при температуре стенок реактора  $500^\circ\text{C}$ . 1200 кадров/с.  $P = 28$  Торр. Цифра на кадре соответствует номеру последовательного видеоизображения

предела гибель активных центров (обрыв цепей) происходит в основном на стенках реактора. При дальнейшем росте давления длина свободного пробега молекул падает, чаще происходят их тройные столкновения, и активные центры гибнут уже в основном не на стенке, а в объеме с образованием малоактивных промежуточных продуктов. Повышение температуры реактора выше  $820^\circ\text{K}$  вызывает повышение давления верхнего (второго) предела горения, а затем его исчезновение. При давлениях около 1 атм возникает третий предел самовоспламенения ( $P_3$ ), в этом случае давление третьего предела увеличивается с понижением температуры (рис. 5.1(I)); его природа до сих пор является предметом дискуссий [72].

Описание пределов самовоспламенения в [12, 63] дается на основе нераспределенной задачи, однако существующие экспериментальные данные [64, 69] указывают на то, что самовоспламенение является пространственно неоднородным процессом, включающим стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени.

Целью настоящего параграфа является установление неоднородного характера термического воспламенения вблизи второго предела, качественная интерпретация закономерностей термического воспламенения в рамках распределенной задачи и сравнение результатов распределенной и нераспределенной задач в рамках приближенного аналитического рассмотрения.

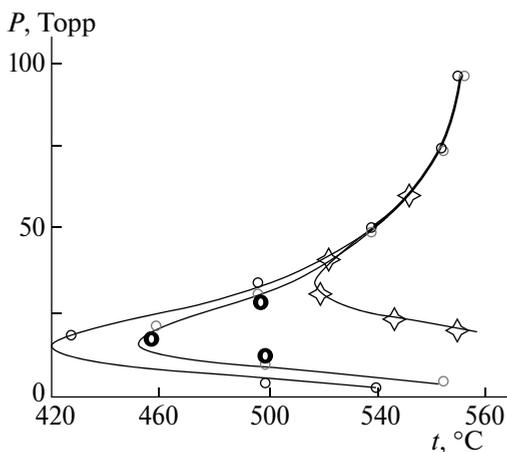
Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Использовали нагреваемый кварцевый реактор диаметром 4 см

и длиной 30 см; температуру реактора контролировали термопарой. Реактор был снабжен оптическим кварцевым окном на торце. Реактор использовали для изучения термического воспламенения, обеспечиваемого электропечью. Точность измерений температуры составляла  $\pm 0.3$  К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной скоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров –  $600\text{--}1200\text{ с}^{-1}$ ), чувствительной в спектральном диапазоне 420–740 нм. Для визуализации водородного пламени в горючую смесь добавляли 2–4%  $\text{CCl}_4$ , которая в таких количествах является практически инертной [69]. С этой же целью в ряде экспериментов поверхность реактора покрывали тонким слоем порошка сажи или оксида кальция СаО, интенсивно излучающего в пламени водорода [73]. Для этого 0.5 г порошка размещивали в 96%-ном этиловом спирте, полученную суспензию наливали в реактор и удаляли спирт при откачке, интенсивно вращая реактор. Поверхность реактора также покрывали тонкими слоями металлических никеля, кобальта и железа. Прекурсорами служили формиат никеля, оксалаты кобальта и железа. Получали водные суспензии формиата никеля и оксалата железа, оксалат кобальта растворяли в спирте до получения насыщенного раствора, и затем полученные суспензии солей никеля и железа или раствор оксалата кобальта наливали в реактор и удаляли соответственно воду или спирт при откачке, быстро вращая реактор. Затем реактор помещали в электрическую печь, нагревали со скоростью 5 град/мин до  $600^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 20 мин. Полученные покрытия исследовали методом электронной микроскопии комбинированной с РФА, а именно с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения (SEM) Zeiss Ultra Plus (Германия), оснащенного пультом рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments. Микрофотографии полученных металлических покрытий, свидетельствующие о том, что они представляют собой пористые наноструктуры, приведены ниже.

Видеозапись включали в произвольный момент перед напуском смеси в реактор. Видеофайл сохраняли в памяти цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro и затем переносили на компьютер для последующего анализа. Откачанный и нагретый реактор заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Предельное значение давления термического воспламенения рассматривали как среднее давление  $P$  Торр; при  $P - 0.02 P$  воспламенение происходит, при  $P + 0.02 P$  оно не происходит при прочих равных условиях, и определяли это значение из результатов четырех независимых серий опытов. Время откачки между экспериментами составляло 30 минут. Предел термического воспламенения измеряли при понижении общего давления в реакторе до тех пор, пока не происходило воспламенение.

Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-2}$  Торр. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра РДГ-1, а давление в буферном объеме контролировали с помощью образцового манометра. Использовали химически чистые газы,  $\text{CCl}_4$ , СаО и порошок сажи П840Т ГОСТ 38154-88.

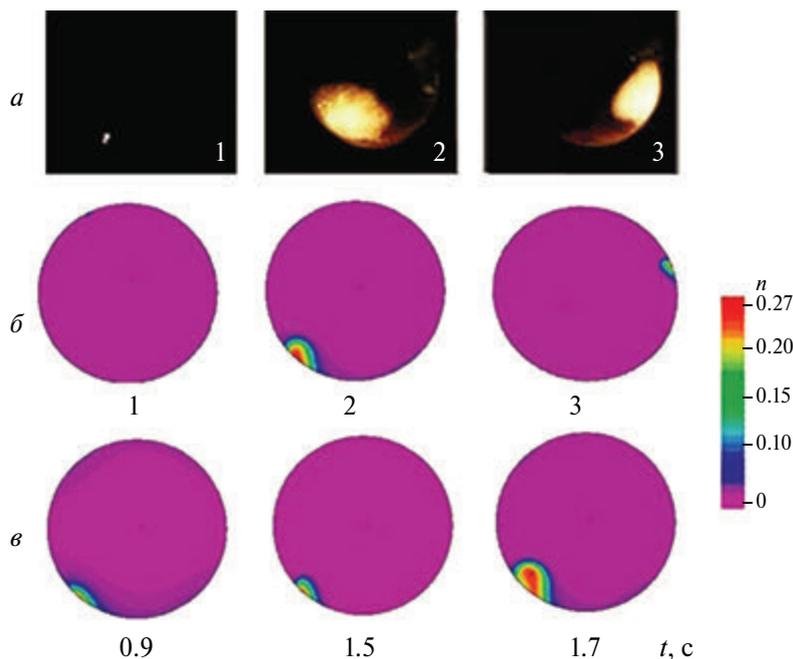
Предварительно были определены границы областей термического воспламенения для использованных поверхностей. Данные, полученные при проведении опытов над поверхностями кварца и оксида кальция СаО, приве-



**Рис. 5.2.** Области термического воспламенения гремучей смеси при низких давлениях. Жирные кружки – смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\% \text{CCl}_4$  над кварцем, кружки – смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью оксида кальция, звездочки – смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью металлического наноструктурированного железа. Кривые проведены методом наименьших квадратов. Крупные жирные кружки – смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью сажи. Жирная кривая показывает область, в которой величина второго предела не зависит от материала поверхности

дены на рис. 5.2 и находятся в согласии с рис. 65 из [74]. Известно, что обрыв реакционных цепей на поверхности кварца при горении водорода протекает в кинетической области, а на оксидах металлов II группы – близко к диффузионной области [12]. Это согласуется с тем, что измеренный нами первый предел над кварцем ниже, чем на CaO (рис. 5.2). Гетерогенный обрыв на поверхности сажи протекает ближе к диффузионной области. Нижний предел воспламенения над наноструктурированными металлическими поверхностями (на примере железа) наиболее высокий, также ведут себя нижние пределы над никелем и кобальтом (не приведены, чтобы не загромождать рисунок). Из рисунка видно, что мыс полуострова воспламенения над кварцем наблюдается при более низкой температуре, чем над оксидом кальция, в результате чего полуострова воспламенения оказываются вложенными друг в друга. Видно, что положение второго предела не зависит от материала стенки в весьма узком интервале давлений и температур из-за вклада процессов обрыва на первом пределе.

На рис. 5.1 (II, а–в) представлены типичные результаты скоростной видеосъемки термического воспламенения гремучей смеси в непосредственной близости от второго предела (см. рис. 5.1 (I)). Период индукции составляет более 10 с для каждого из трех представленных опытов. Опыты проводили при  $500^\circ\text{C}$ , скорость регистрации изображений составляла 1200 кадров/с. Использовали три способа подсветки водородного пламени, которое при давлениях ниже атмосферного слабо излучает в видимой области (см. Экспериментальную часть): а) добавление малых количеств химически инертного  $\text{CCl}_4$ , б) покрытие поверхности тонким слоем кандалюминесцентного порошка оксида кальция, в) покрытие поверхности тонким слоем порошка сажи. Из рис. 5.1 (II, а–в) видно, что термическое воспламенение гремучей смеси всегда начи-



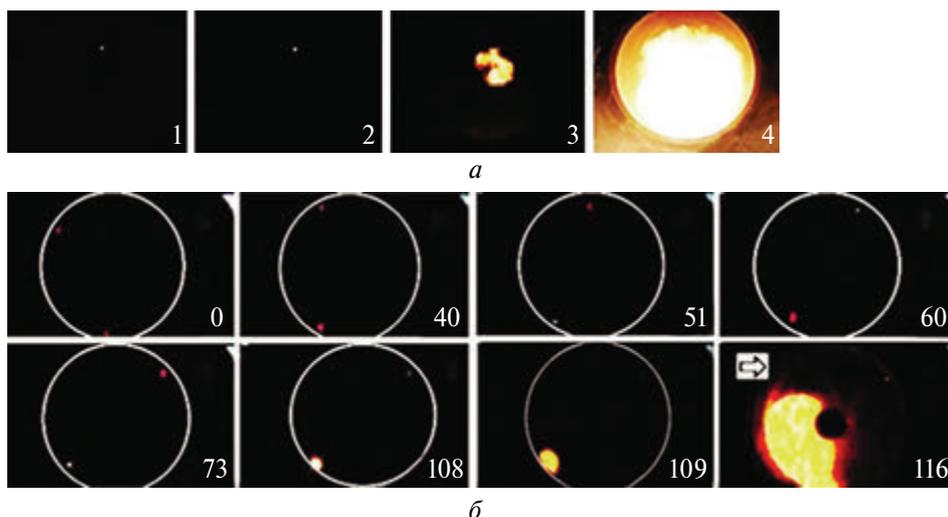
**Рис. 5.3.** *a* – Последовательности видеоизображений первичных очагов пространственного развития воспламенения в трех последовательных опытах в смеси 40%  $\text{H}_2$  + воздух + 1%  $\text{C}_3\text{H}_6$  + 1%  $\text{CCl}_4$  при температуре стенок реактора 698 °К 1), 710 °К 2), 725 °К 3). 600 кадров/с.  $P = 1$  атм. Материал стенки – нержавеющая сталь [68, 75];

*б* – численное моделирование воспламенения в цилиндрическом реакторе. Изменение безразмерной концентрации активного промежуточного продукта  $n$  при начальной безразмерной температуре  $T_0 = 2.5$ . Масштаб безразмерной концентрации активного промежуточного продукта  $n$  представлен справа.  $\beta = 0.15, 0.12, 0.09$  (рис. 5.3, *б*, 1, 2, 3),  $\beta_1 = 0.22, 0.18, 0.14$  (рис. 5. 3, *б*, 1, 2, 3);

*в* – моделирование развивающегося воспламенения в цилиндрическом реакторе. Изменение безразмерной концентрации активного промежуточного продукта при начальной безразмерной температуре  $T_0 = 2.4$ . Шкала безразмерной концентрации активного промежуточного продукта  $n$  показана справа.  $\beta = 0.12, \beta_1 = 0.18$

нается на стенке реактора и затем горение переходит в объем, т.е. реализуются стадии прогрева (в условиях опытов период индукции превышает 10 с), локального воспламенения и распространения пламени, как это наблюдали в [68, 75] при общем атмосферном давлении. Это означает, что однородное воспламенение не имеет места, а имеет место воспламенение нагретой химически активной поверхностью.

На рис. 5.3, *a* приведены экспериментальные последовательности видеоизображений первичных очагов пространственного развития воспламенения в трех последовательных опытах в смеси 40%  $\text{H}_2$  + воздух + 1%  $\text{C}_3\text{H}_6$  + 1%  $\text{CCl}_4$  при температуре стенок реактора 698 °К 1), 710 °К 2), 725 °К 3), полученные в реакторе из нержавеющей стали при атмосферном давлении из [68, 75]. Ниже приведена качественная иллюстрация возникновения локальных очагов воспламенения при численном моделировании с использованием системы уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [76–78]. Цель состояла в том, чтобы интерпретировать об-

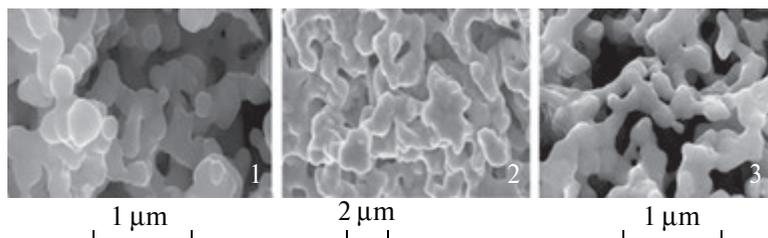


**Рис. 5.4.** Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения: *a* – при напуске  $H_2$  с в воздух до 1 атм при температуре стенок реактора 680 К, 600 кадров/с до общего давления  $P = 2$  атм; *b* – при напуске 0.22 атм холодного воздуха в реактор, нагретый до 300 °С, содержащий водород, до давления 1.2 атм. Материал стенки – нержавеющая сталь

разование этих очагов воспламенения на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора, как это было нами ранее сделано для воспламенения на каталитической проволоке [76, 77].

Особенно отчетливо гетерогенный характер инициирования термического воспламенения наблюдается при быстром смешении горючего и окислителя как при напуске с торца реактора (в статической установке, представленной в § 4 этой главы) так и при тангенциальном напуске (§ 4 этой главы). На рис. 5.4, *a* показаны последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения при напуске  $H_2$  из перепускного объема (с торца реактора, рис. 5.4, *b*) в находящийся в реакторе 1 атм воздуха при температуре стенок реактора 400 °С, 600 кадров/с до общего давления  $P = 2$  атм. Материал стенки – нержавеющая сталь. Как видно из рис. 5.4, *a*, воспламенение инициируется на нагретой частице. Это, видимо, металлическая ультрадисперсная частица, сорванная потоком водорода с металлической стенки и разогретая поверхностной реакцией окисления водорода. Гетерогенное термическое воспламенение также имеет место при перепуске холодного воздуха 0.22 атм в реактор, нагретый до 300 °С, содержащий водород, до давления 1.2 атм (рис. 5.4, *b*). В обоих случаях время между напуском холодного газа и вспышкой составляет 1 с, т.е. смеси успевают перемешаться [65].

Из рис. 5.4, *b* видно, как две разогретые докрасна частицы, сорванные потоком газа из коммуникации напуска, двигаются вблизи поверхности реактора по круговой траектории, и как только одна из них касается стенки, происходит воспламенение.



**Рис. 5.5.** SEM микрофотографии металлических поверхностей Ni (1), Fe (2) и Co (3), на внутренней поверхности реактора

Таким образом, в описанных случаях образование первичного очага горения происходит на поверхности малых металлических частиц, образующихся, например, при движении деталей электромагнитного клапана.

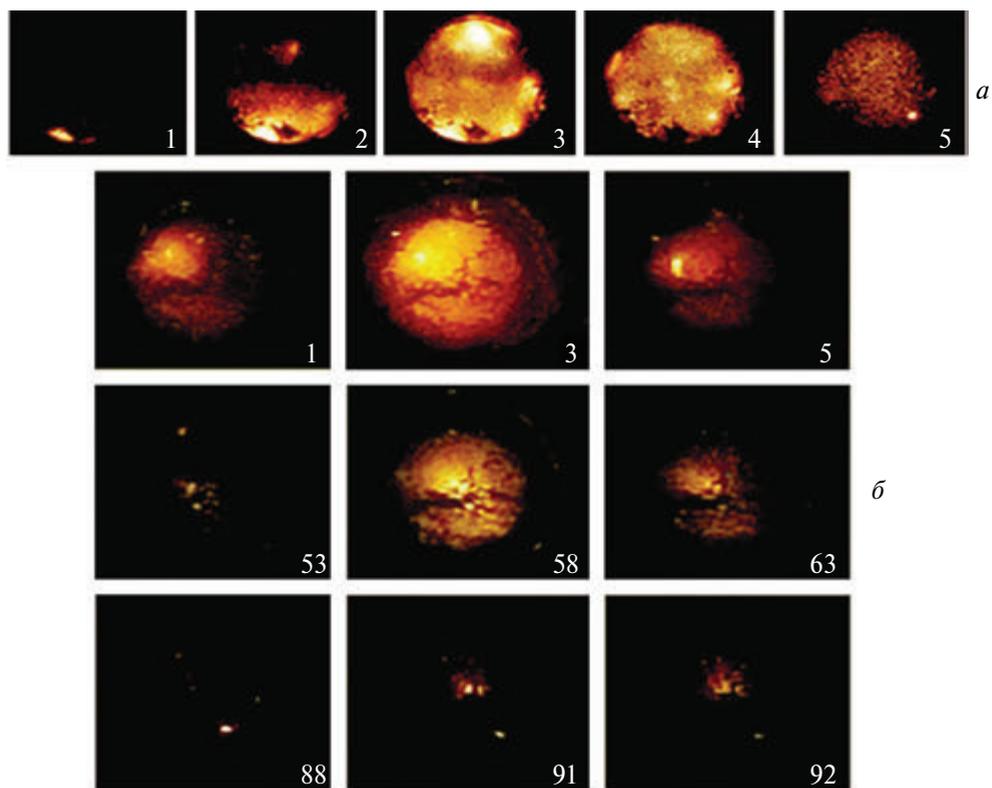
Рассмотрим роль нагретых металлических частиц на примере горения водорода над наноструктурированными поверхностями металлических катализаторов на основе переходных металлов первого периода [78]. На рис. 5.5 представлены SEM микрофотографии металлических поверхностей Ni, Co и Fe, полученных на внутренней поверхности реактора способами, описанными в Экспериментальной части. Например, поверхность рис. 5.5 (1) представляет собой переплетение цепочек металлического никеля средним диаметром 300 нм, при этом среднее расстояние между цепочками составляет 500 нм. Результаты РФА анализа материала поверхности показывают, что поверхность представляет собой чистый металл.

На рис. 5.6, *a*, *б* представлены типичные результаты скоростной видеосъемки термического воспламенения гремучей смеси на примере наноструктурированного железного покрытия: *a*) заметно ниже второго предела (65 Торр) и *б*) в непосредственной близости от второго предела (75 Торр). Период индукции составляет более 5 с для обоих представленных опытов. Опыты проводили при 555 °С, скорость регистрации изображений составляла 1200 кадров/с.

Из рис. 5.6 видно, что термическое воспламенение гремучей смеси начинается на стенке реактора и затем горение переходит в объем, т.е. реализуются стадии прогрева, локального воспламенения и распространения пламени, как это наблюдали в [68, 75] при общем атмосферном давлении, следовательно, однородное воспламенение не имеет места.

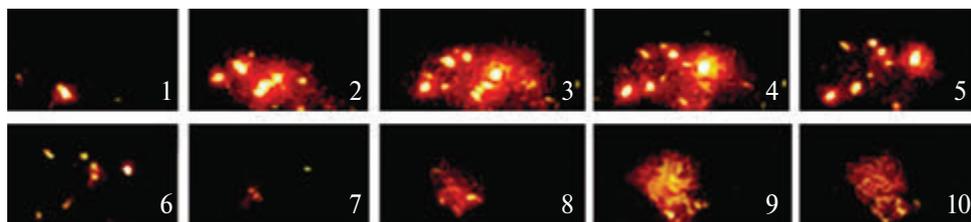
Из рис. 5.6, *a* видно, что воспламенение начинается локально на одном из фрагментов металлической поверхности и затем переходит в объем; и, хотя при этом активируются еще три активных поверхностных центра (кадр 3), они не оказывают влияния на скорость распространения пламени по горючей смеси. К окончанию горения давление уменьшается на одну треть, что свидетельствует о полном выгорании горючей смеси [63].

При термическом воспламенении в непосредственной близости от второго предела наблюдаются несколько последовательных очаговых воспламенений (рис. 5.6, *б*, кадры 1–5, 53–63, 88–92), инициируемых горячими металлическими частицами как на поверхности так и в объеме реактора. Это означает, что при каждом таком локальном воспламенении пламя является затухающим,



**Рис. 5.6.** *a* – Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью наноструктурированного железа при температуре стенок реактора  $555^\circ\text{C}$ , 1200 кадров/с.  $P = 60$  Торр. Цифры на кадре соответствуют номеру последовательного видеоизображения;

*б* – последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью наноструктурированного железа при температуре стенок реактора  $555^\circ\text{C}$ . 1200 кадров/с.  $P = 75$  Торр. Цифра на кадре соответствует номеру последовательного видеоизображения



**Рис. 5.7.** Последовательности видеоизображений пространственного развития воспламенения в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  над поверхностью наноструктурированного кобальта при температуре стенок реактора  $555^\circ\text{C}$  1200 кадров/с.  $P = 35$  Торр. Цифры на кадре соответствуют номеру последовательного видеоизображения

поэтому после, например, первого воспламенения, горючего газа остается достаточно для двух последующих воспламенений. Таким образом, можно считать, что второй предел определяется возможностью непрерывного распространения фронта пламени по всей горючей смеси (рис. 5.6, а).

Подобные последовательности видеоизображений процесса горения над нанопористым металлическим катализатором наблюдаются и в непосредственной близости от нижнего предела воспламенения. Типичная последовательность кадров для металлического кобальта приведена на рис. 5.7. Из рисунка видно, что после окончания периода индукции активируются активные центры на поверхности, на которых происходит горение, при этом процесс горения может затухать и затем начаться снова.

Высокое значение нижнего предела воспламенения может быть связано с тем, то ниже давления, при котором регистрируется люминесценция, протекает каталитическая беспламенная реакция, которая не сопровождается излучением. Это подтверждается тем, что давление горючей смеси, напущенной в смесь при 30 Торр, уменьшается с заметной скоростью.

Укажем, что описанные выше явления могут происходить также при истечении водорода через малое отверстие в окружающую атмосферу и должны обязательно учитываться как при обеспечении взрывобезопасности, так и в расчетах.

Проиллюстрируем полученные результаты качественным расчетом. Из-за протекания химической реакции на стенке возникает естественное конвективное течение, которое учитывается уравнениями Навье – Стокса. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом:  $C$  (исходный реагент)  $\rightarrow 2n$  (активный промежуточный продукт) и  $n + C \rightarrow 3n +$  продукты,  $\rho$  – плотность. В этом случае уравнения (6–10) из ([76], см. также главу 3), были заменены на следующие (нижние индексы «x», «y», «z») означают дифференцирование  $C$  и  $n$  по соответствующим переменным):

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta_0 n W$$

$$\rho(n_t + vn_y + un_x) = \nabla^2 C - 2\beta_0 n W$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \text{ объемная реакция}$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \text{ поверхностная реакция.}$$

$\beta_0$  – кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкёлера. Поскольку анализ является качественным, то параметры, начальные и граничные условия взяли из [74, 76]. Согласно [75, 76], химическая экзотермическая цепная реакция протекает на границах реактора, граничные условия на ней имеют вид  $\partial T/\partial t = \alpha \delta \beta_1 W_1$  ( $\beta_1$  характеризует тепловыделение,  $\alpha = 1$  для гомогенной поверхности),  $n_t = \delta \beta W_1$  (поверхностное развитие реакционных цепей),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  – масштабный коэффициент, определяющий длительность вычислений. На стенках реактора  $n = 0$  (гетерогенный обрыв),  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\partial \rho/\partial x = 0$ ,  $\partial C/\partial x = 0$ ,  $\partial T/\partial x = 0$ , где  $x$  – безразмерная координата. Параметры составляли  $\zeta = 7.5$  (близкие к энергии активации реакции объемного разветвления при окислении  $H_2$  [12]),  $\zeta_1 = 1.5$  (оценка величины энергии активации поверхностного процесса, см. выше),  $\beta = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ . Решение

задачи осуществлялось методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996–2008, PDE Solutions Inc [15]. Задачу решали в цилиндрических координатах (рис. 5.3, *b–c*). Результаты расчета представлены на рис. 5.3, *b–c*. Как видно из рис. 5.3, *b–c*, расчет позволяет качественно учесть особенности термического воспламенения в нагретом реакторе. На рис. 5.3, *b–c*) иллюстрируется возникновение и развитие (ср. рис. 5.1, *б*) локальных очагов воспламенения на стенке реактора, при этом, как видно из подписи к рисунку, изменение скорости каталитической реакции развития цепей приводит к изменению места локализации первичного очага воспламенения.

Известно уравнение для второго предела (см. ниже), согласующееся с экспериментом и полученное в предположении однородности воспламенения [63, 74, 79]. Однако выше экспериментально показано, что термическое воспламенение водорода у второго предела начинается на стенке реактора, и затем горение переходит в объем, т.е. не является пространственно однородным. В этом случае предел должен наблюдаться тогда, когда скорость распространения пламени от первичного очага воспламенения при изменении определенного параметра обращается в ноль. Получим аналитическое соотношение для скорости распространения пламени с использованием приближенной теории скорости пламени Я.Б. Зельдовича [80] и сравним его с уравнением второго предела для однородного воспламенения.

По мнению авторов, за рассмотрением аналитического подхода всегда следует создание некоей идеологии понимания сути процесса с использованием определенных разумных допущений, которые позволяют получить решение сложной задачи в достаточно простой и понятной аналитической форме. Таким образом, читатель имеет возможность понять природу явления, не вникая в конкретную архитектуру алгоритмов того или иного расчетного метода.

Рассмотрим простой механизм разветвленно-цепного окисления водорода [63], учитывая тримолекулярный обрыв цепей и пренебрегая скоростью зарождения цепей. В элементарных реакциях окисления водорода  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  ( $k_1$ ),  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  ( $k_2$ ),  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$  ( $k_3$ ) тепло почти не выделяется [63]. Теплота реакции выделяется при рекомбинации активных центров. В богатых смесях это атомы водорода, концентрации которых в несколько раз превышают концентрации атомов O и радикалов OH [63]:  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$  [80], где M – любая третья частица. Имеет место также реакция тримолекулярной рекомбинации  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$  ( $k_6$ ) с образованием малоактивного гидропероксидного радикала, которая поэтому является эффективным обрывом цепей. Скорость горения определяется скоростью реакции разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ . Так же как и в [80], будем считать, что выделение тепла происходит в реакции  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ , а коэффициенты теплопроводности и диффузии равны  $\lambda = D_{\text{H}} = 2D_{\text{O}_2}$  ( $\lambda$  – коэффициент теплопроводности смеси,  $D_{\text{H}}$  – коэффициент диффузии атомов H,  $D_{\text{O}_2}$  – коэффициент диффузии  $\text{O}_2$ ). В соответствии с приведенной кинетической схемой распространение стационарной волны горения в системе координат, связанной с фронтом реакции, описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} & \lambda \frac{\partial^2 Ta(x)}{\partial x^2} - \nu \rho C_p \frac{\partial Ta(x)}{\partial x} + Q k_{11} H(x)^2 (M) = 0 \\ D_H \frac{\partial^2 H(x)}{\partial x^2} - \nu \rho \frac{\partial H(x)}{\partial x} + 2k_2 H(x) O_2(x) - k_6 H(x) O_2(x) (M) - k_{11} H(x)^2 (M) &= 0 \text{ [I]} \\ D_{O_2} \frac{\partial^2 O_2(x)}{\partial x^2} - \nu \rho \frac{\partial O_2(x)}{\partial x} + 2k_2 H(x) O_2(x) - k_6 H(x) O_2(x) (M) &= 0 \\ x = -\infty, T = T_0, H(x) = 0, O_2(x) = O_{20}, In(x) = In_0, x = & \\ = +\infty, T = T_b, H(x) = 0, O_2(x) = 0, In(x) = 0, & \end{aligned}$$

где  $Q$  – брутто тепловой эффект реакции;  $\nu$  – нормальная скорость пламени,  $\rho$  – плотность,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $H(x)$ ,  $O_2(x)$  – концентрации атомов  $H$  и молекул  $O_2$   $M$  – общее давление в Торр, умноженное на число Лошмидта. Укажем, что схема (I) описывает горение богатых водородом смесей. При обеднении смесей следует учитывать реакции атомов  $O$  и радикалов  $OH$  [79], что существенно усложняет кинетическую схему превращения исходных реагентов и ее анализ. Соотношение сохранения энтальпии, следующее из системы (I), сохраняет вид [80]:

$$T(x) - T_0 + \frac{2Q}{C_p} (O_2(x) - O_{20}) + \frac{2Q}{C_p} H(x) = \text{const}; T_b = T_0 + \frac{2Q}{C_p} (O_{20}). \quad (5.1)$$

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

Анализ сформулированной задачи будем проводить методом, предложенным в [80]. Задаемся 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:

$$O_2(x) = O_{20} \left( 1 - \exp\left(\frac{u_x}{D_{O_2}}\right) \right), \quad x < 0, \quad O_2(x) = 0, \quad x > 0. \quad (5.2)$$

Расходование  $O_2$  приводит к образованию атомов  $H$ . Вне узкой зоны разветвления атомы  $H$  расходуются только в реакциях обрыва и рекомбинации. В силу того, что зоны разветвления и тепловыделения разнесены по координате [80], температура в зоне реакции  $T_1$  немного ниже, чем  $T_b$ . Схематичный вид распределения  $O_2(x)$ ,  $H(x)$  и температуры вблизи зоны реакции приведен в [80]. Рассмотрим второе уравнение системы (I), описывающее распределение атомов водорода  $H(x)$  в пламени. Поскольку зона разветвления является узкой, то по балансу  $O_2$  и с учетом того что  $k_2 = k_2^\circ \exp(-E/RT)$ ,  $k_2 = k_2^0 e^{-E/RT}$  где  $k_2^\circ$  – предэкспоненциальный множитель и  $E$  – энергия активации реакции разветвления

$$\nu \rho O_{20} = \int (k_{20} e^{-E/RT(x)} - k_6 M) H(x) O_2(x) dx.$$

В приближении узкой зоны, согласно [79], можно положить  $\nu\rho O_{20} \delta(x) = k_2 H(x) O_2(x)$ , 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  $O_2(x) \approx O_{20}$  в узкой зоне разветвления и  $k_{11} H(x)^2(M) \approx k_{11} H(x) H_m(M)$  [20]. В результате приходим к уравнению для  $H(x)$ :

$$D_H \frac{\partial^2 H(x)}{\partial x^2} - \nu\rho \frac{\partial H(x)}{\partial x} + \nu\rho O_{20} \delta(x) - k_6 H(x) O_2(x)(M) - k_{11} H(x)^2(M) = 0.$$

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

$$H(x) = H_m \exp(sx). \quad (5.4)$$

его решения имеют вид:

$$s_{1,2} = \frac{\nu\rho \pm \sqrt{\nu\rho^2 + 4D_H k_6 O_{20}(M) + 4D_H k_{11} H_m(M)}}{2D_H}. \quad (5.5)$$

В уравнении (5.5)  $s_1$  берется при  $x < 0$ , а  $s_2$  при  $x > 0$ . Первым условием сшивки решений (5.5) при  $x = 0$  является равенство концентраций, обеспеченное уравнением (5.4). Второе условие состоит в том, что сумма потоков атомов  $H$  в обе стороны от  $x = 0$  должна равняться количеству атомов  $H$ , возникающих при разветвлении [79]. Для вычисления этой суммы проинтегрируем уравнение (5.3) вблизи зоны разветвления:

$$\left( D_H \frac{\partial H(x)}{\partial x} \right)_{x<0} - \left( D_H \frac{\partial H(x)}{\partial x} \right)_{x>0} = \nu\rho O_{20}. \quad (5.6)$$

Подставляя (5.4) с учетом (5.5) в (5.6), получаем:

$$\nu\rho O_{20} = H_m \sqrt{\nu\rho^2 + 4D_H k_6 O_{20}(M) + 4D_H k_{11} H_m(M)}. \quad (5.7)$$

Температуру в зоне реакции найдем с помощью уравнения сохранения энтальпии (5.1). Обозначив  $T(x=0) = T_1$  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  $x = 0$ :

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

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

Тогда для распределения температуры вблизи фронта реакции получим аналогично [80] следующее выражение:

$$T(x) = T_0 + \exp\left(\nu \frac{\rho x}{2D_H}\right) (T_1 - T_0); \quad -\frac{D_H}{\nu\rho} < x < 0. \quad (5.8)$$

Подставим полученные распределения  $O_2(x)$  (5.2) и  $T(x)$  (5.8) в уравнение баланса для

$$\begin{aligned} O_2: \nu \rho O_{20} &= \nu \rho O_{20} = \int (k_{20} e^{-/RT(x)} - k_6 M) H(x) O_2(x) dx = \\ &= D_H H_m \frac{1}{\nu \rho} \left( 4\alpha^2 k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) - k_6(M) \right), \quad \alpha = \frac{RT_1^2}{E(T_1 - T_0)} \\ \nu^2 \rho^2 &= D_H H_m \left( 4\alpha^2 k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) - k_6(M) \right). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Для приближенного вычисления интеграла в уравнении (5.9) был использован метод Франк – Каменецкого [79].

При  $k_6 = 0$  уравнение (5.10) совпадает с уравнением (63) для  $\nu^2 \rho^2$  из [80]. Оценим величину  $4\alpha^2$ . Нетрудно убедиться, что для типичных условий эксперимента  $T_1 = 2500\text{K}$ ,  $T_0 = 400\text{K}$ ,  $E = 16\,000$  ккал/моль [63],  $R = 2$  ккал/(моль К) эта величина составляет 0.554. Таким образом, равенство нулю выражения в скобках в формуле (5.10), полученное приближенным методом [20] для скорости распространения пламени, совпадает с известным соотношением на втором пределе термического воспламенения [12, 63]

$$k_2 - k_6(M) = 0, \quad (5.11)$$

для однородного воспламенения с точностью  $\sim 0.5$ . Это означает, что соотношения (5.11) и

$$4\alpha^2 k_2^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right) - k_6(M) = 0. \quad (5.12)$$

практически эквивалентны, поскольку подавляющее большинство констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны и величина погрешности экспериментального определения констант скоростей составляет от 50% до двух порядков в случае экспериментального определения [69].

Таким образом, на основании качественного рассмотрения с использованием приближенной теории скорости пламени [80] можно считать, что уравнение (5.11) качественно справедливо для воспламенения, которое начинается с возникновения локального очага на наиболее химически активном участке поверхности и последующего распространения пламени.

Резюмируем результаты данного параграфа. С использованием различных методов визуализации водородного пламени экспериментально установлено, что термическое воспламенение гремучей смеси всегда начинается на стенках реактора и затем горение переходит в объем, т.е. реализуются стадии прогрева (в условиях опытов период индукции превышает 10 с), локального воспламенения и распространения пламени. Это означает, что однородное воспламенение не имеет места, а имеет место воспламенение нагретой химически активной поверхностью.

Показано, что учет реакции развития цепей на поверхности позволяет осуществить качественное моделирование возникновения локальных очагов воспламенения с использованием системы уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора.

Установлено, что качественное рассмотрение с использованием приближенной теории скорости пламени приводит к выводу, что уравнение, полученное для нераспределенной задачи, качественно справедливо в рамках ошибки эксперимента для воспламенения, которое начинается с возникновения локального очага на наиболее химически активном участке поверхности и последующего распространения пламени из этого очага. Можно показать также, что в диффузионной области обрыва цепей, где нижний предел превышает 10 Торр и имеет место неоднородное воспламенение с заметным разогревом, уравнение предела, полученное для однородного воспламенения, также справедливо в рамках ошибки эксперимента.

#### Выводы к главе 4

Экспериментально установлено, что сферические пламена бедных ( $6 \div 15\% \text{H}_2$ ) водородо-воздушных смесей имеют ячеистую структуру. В смесях, содержащих  $6 \div 10\% \text{H}_2$ , пламена на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Пламена смесей, содержащих  $10 \div 15\% \text{H}_2$ , распространяются сферически симметрично. Показано, что для получения в расчете ячеек при  $\text{H}_2 < 10\%$  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. Показано, что анализ экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности различить результаты расчета по двумерной модели с учетом и без учета конвекции. Экспериментально показано, что добавки изобутена  $\text{C}_4\text{H}_8$  в количествах ниже нижнего концентрационного предела (до 1.5%) приводят к увеличению, а добавки  $\text{CO}_2$  до 15% – к уменьшению скорости распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях. Рассмотрены причины ускорения горения в присутствии углеводородной добавки.

На примере горения водородо-воздушных смесей (30% и 15%  $\text{H}_2$ ) 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,  $\text{TiO}_2$ , Ta, Pt) но зависят от формы внутренней поверхности реактора.

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода ( $8 \div 15\% \text{H}_2$  в воздухе) проходят через сеточные сферы из алюминия с размером ячеек  $0.04 \div 0.1 \text{ мм}^2$ , при этом пламя смеси 15%  $\text{H}_2$  в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15%  $\text{H}_2$  в реакторе возникают акустические колебания газа. Возникновение колебаний происходит раньше во времени в присутствии сферы меньшего диаметра. Пламя смеси 7.5%  $\text{H}_2$  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 пространство пламени, имеют разную химическую природу.

В статической установке перепускного типа с тангенциальным напуском исследуемой смеси экспериментально обнаружен эффект термического воспламенения горючих смесей при температурах реактора, значительно ниже температуры термического воспламенения. При этом разница между температурой реактора и температурой термического воспламенения может достигать более 150 К. Этот эффект вызван прежде всего наличием центростремительных сил, неизбежно возникающих при формировании вихревого потока газа. Результатом действия этих сил на поток является радиальное расслоение газа по плотностям и, следовательно, по температурам. В центральной области формируется наиболее горячий и малоподвижный газ и, кроме того, хорошо теплоизолированный от стенок реактора. Исключена возможность его перемешивания со свежими холодными массами газа. Повышение давления в реакторе, вызванное напуском смеси, приводит к адиабатическому сжатию и дополнительному нагреву газа. Центростремительные силы способствуют тому, что тепло, которое начинает выделяться с началом химической реакции, аккумулируется в центральной области реактора, создавая, таким образом, благоприятные условия для термического воспламенения.

С использованием различных методов визуализации водородного пламени экспериментально установлено, что термическое воспламенение гремучей смеси всегда начинается на стенках реактора и затем горение переходит в объем, т.е. реализуются стадии прогрева (в условиях опытов период индукции превышает 10 с), локального воспламенения и распространения пламени. Это означает, что однородное воспламенение не имеет места, а имеет место воспламенение нагретой химически активной поверхностью.

Показано, что учет реакции развития цепей на поверхности позволяет осуществить качественное моделирование возникновения локальных очагов воспламенения с использованием системы уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора.

Установлено, что качественное рассмотрение с использованием приближенной теории скорости пламени приводит к выводу, что уравнение, полученное для нераспределенной задачи, качественно справедливо в рамках ошибки эксперимента для воспламенения, которое начинается с возникновения локального очага на наиболее химически активном участке поверхности и последующего распространения пламени. Можно показать также, что в диффузионной области обрыва цепей, где нижний предел превышает 10 Торр и имеет место неоднородное воспламенение с заметным разогревом, уравнение предела, полученное для однородного воспламенения, также справедливо в рамках ошибки эксперимента.

### Литература к главе 4

1. *Ronney P.D.* «Premixed-Gas Flames» in: *Microgravity Combustion: Fires in Free Fall* (H. Ross, Ed.). London, U.K., Academic Press, 2001. P. 35–82.

2. Williams F.A., Grcar J.F. A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen-air mixtures // Proc. of the Combustion Institute. 2009. V. 32. No. 1. P.1351–1360.
3. Nonsteady flame propagation, ed. by George H. Markstein. Oxford, London, Perg. Press, 1964.
4. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю.А. Харитона. М.: Изд-во «Наука», 1984. 379 С.
5. Chen Z. and Ju Y. Theoretical analysis of the evolution from ignition kernel to flame ball and planar flame // Combustion Theory and Modelling, Vol. 11. No. 3. P. 427–453.
6. Coward H. F. and Brinsley F. Influence of additives on flames // J. Chem. Soc. 105 (1914). 1859–1866.
7. Ronney P.D. Near-limit flame structures at low Lewis number Comb. and Flame. 1990, V. 82, P. 1–14.
8. Зельдович Я.Б., Дроздов Н.П. Диффузионные явления у пределов распространения пламени // Журнал физической химии. 1943. Т. 17, Вып. 3. С. 134–144.
9. Rubtsov N.M., Seplyarsky B.S. Tsvetkov G.I. Chernysh V.I. 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. N 5. P. 215–217.
12. Lewis B., Von Elbe G. 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. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback), GB Publishing (2005). P. 324.
16. Polezhaev V., Nikitin S. 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. Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бакланов Д.И., Цветков Г.И., Черныш В.И. 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. Lieuwen T.C. Experimental investigation of limit-cycle oscillations // Journal of Propulsion and Power. 2002. V. 18. P. 61–67.
20. Ларионов В.М., Зарипов Р.Г. Автоколебания газа в установках с горением. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2003. 227 с.
21. 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.
22. Williams F.A. (1985) Combustion Theory. 2nd Ed., The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, Ca.

23. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.А., Махвиладзе Д.В., Либрович А.Б., Математическая теория распространения пламени, М.: Изд-во АН СССР, 1980. 620 с.
24. Зельдович Я.Б. Структура и устойчивость стационарного ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса. Черногловка.: Изд-во АН СССР, Пре-принт ОИХФ, 1979. 36 с.
25. Rubisov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chrenysh V.I., Tsvetkov G.I. Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure // *Mendeleev Comm.* 2011. T. 21. P. 218–221.
26. J. W. S. Rayleigh, *The theory of sound*. New York: Dover, 1945.
27. Putnam A.A., Dennis W.R. Organ-pipe oscillations in a burner with deep ports // *JASA*. 1956. Vol. 28. P. 260–268.
28. 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. N 10. P. 1771–1802.
29. Maxwell G.B. and Wheeler R.V. Some flame characteristics of motor fuels, *Ind. Eng. Chem.*, 1928. V. 20. 1041–1044.
30. Megalchi M. and Keck J.C., Burning velocities of mixtures of air with methanol, isoctane and indolene at high pressure and temperature // *Combust. Flame*, 1982. V. 48. P. 191–210.
31. Clanet C., Searby G. (1998), First experimental study of the Darrieus-Landau instability // *Phys. Rev. Lett.*, 27. 3867–3870.
32. Clavin P. Premixed combustion and gasdynamics // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1994. 26. 321–352.
33. Соловьянова И.П., Шабунин И.С. Теория волновых процессов. Акустические волны. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, ISBN 5-321-00398 X, 2004. 142 с.
34. 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. P. 735–741.
35. Горев В.А., Мирошников С.Н. Ускоряющееся горение в газовых объемах // *Хим. Физика*. 1982. № 6. С. 854–858.
36. 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. P. 33–47.
37. Wagner H.G. Some Experiments about Flame Acceleration. Proc. International Conference on Fuel-Air Explosions. SM Study 16, University of Waterloo Press, Montreal 1981. P. 77–99.
38. Николаев Ю.А., Топчян М.Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // *Физика горения и взрыва*, 1977. Т. 136. № 3. С. 393–404.
39. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 470 С.
40. 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.
41. 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.
42. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Цветков Г.И., Черныш В.И. 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.

43. Lee J.H.S., Knystautas R. and Chan C.K. Turbulent Flame Propagation in Obstacle-Filled Tubes, in 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1985. P. 1663.

44. Chan C.K., Lee J.H.S., Moen I.O. and Thibault P. Turbulent Flame Acceleration and Pressure Development in Tubes, In Proc. of the First Specialist Meeting (International) of the Combustion Institute, Bordeaux, France, 1981. P. 479.

45. Van Wingerden C.J.M. and Zeeuwen J.P. Investigation of the Explosion-Enhancing Properties of a Pipe-Rack-Like Obstacle Array // Progress in Astronautics and Aeronautics 1986. V. 106. P. 53.

46. Cummings J.C., Torczynski J.R. and Benedick W.B. Flame Acceleration in Mixtures of Hydrogen and Air, Sandia National Laboratory Report, SAND-86-O173, 1987.

47. Breitung W., Chan C., Dorofeev S., Eder A., Gelfand B., Heitsch M., Klein R., Malliakos A., Shepherd E., Studer E., Thibault P. State-of-the-Art Report On Flame Acceleration And Deflagration-to-Detonation Transition In Nuclear Safety, Nuclear Safety NEA/CSNI/R 2000, OECD Nuclear Energy Agency, <http://www.nea.fr>.

48. Rubtsov N.M. The Modes of Gaseous Combustion, Springer International Publishing Switzerland 2016. 294 p.

49. Poinso T. and Veynante D. Theoretical and Numerical Combustion, 2001, RT Edwards, Flourtown, PA.

50. Zel'dovich, Y.B.: Selected Works. Chemical Physics and Hydrodynamics. M.: Nauka, 1980 (in Russian).

51. Laurent J., Chassaing P., Chapin V., Reinaud J.N., Micallef J., Suarez J., Bretonnet L., Fontane J. Baroclinic Instabilities, ENSICA – Département de Mécanique des Fluides, Variable Density Turbulent Flows – Villanova i la Geltru – 2003, [oatao.univ-toulouse.fr/2366/](http://oatao.univ-toulouse.fr/2366/).

52. Pope S.B. Turbulent premixed Flames, Ann. Rev. Fluid Mech., 1987. V. 19. P. 237.

53. Bray K.N.C. Turbulent flows with premixed reactants. In P.A. Libby and F.A. Williams, editors, Turbulent Reacting Flows, volume 44 of Topics in Applied Physics, chapter 4, pages 115–183. Springer Verlag, 1980.

54. Borisov A.A., Smetanyuk V.A., Troshin K.Ya. and Shamshin I.O. Self-ignition in gas vortices, Gorenje i vzryv (Moskva) // Combustion and explosion, 2016. V. 9. No. 1. P. 219 (in Russian).

55. Khalil A.E.E. and Gupta A.K. Fuel Flexible Distributed Combustion With Swirl For Gas Turbine Applications, Applied Energy, 2013. V. 109. P. 2749.

56. Khalil A.E.E. and Gupta A.K. Swirling Flowfield for Colorless Distributed Combustion // Applied Energy, 2014. V. 113. P. 208.

57. Margolin A.D. and Karpov V.P. Combustion of rotating gas // Dokl. AN USSR, 1974. V. 216. P. 346.

58. Babkin V.S., Badalyan A.M., Borisenko A.V. and Zamashchikov V. V. Flame extinction in rotating gas, Combust. Explo. Shock Waves, 1982. V. 18. P. 272.

59. Ishizuka S. Flame propagation along a vortex axis, 2002, Prog. Energ. Combust. Sci. V. 28. P. 477.

60. Zel'dovich Ya.B., Gelfand B.E., Tsyganov S.A., Frolov S.M. and Polenov A.N. Concentration and temperature nonuniformities of combustible mixtures as reason for pressure waves generation. Dynamics of explosions. Eds. A. Borisov, A. L. Kuhl, J.R. Bowen, and J.-C. Leyer, 1988, Progress in astronautics and aeronautics ser. Washington, D.C. AIAA. V. 114. P. 99.

61. Трошин К.Я., Шамишин И.О., Сметанюк В.А., Борисов А.А. Самовоспламенение и горение газовых смесей в объеме с вихревым потоком // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 1–12.

62. Borisov A.A., Rubtsov N.M., Skachkov G.I. and Troshin K.Ya. 2012. Gas-phase spontaneous ignition of hydrocarbons // Russ. J. Phys. Chem. B. V. 6. P. 517.

63. *Semenov N.N.* On some problems of chemical kinetics and reaction ability, Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1968. 686 p. (in Russian).

64. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I.* Investigation into self-ignition in chain oxidation of hydrogen, natural gas and isobutene by means of high-speed color cinematography // *Mendelev Comm.* 2009. V. 19. P. 366.

65. *Borisov A.A., Knorre V.G., Kudrjashova E.L., Troshin K.Ya.* On temperature measurement in an induction period of the ignition of homogeneous gas mixtures in rapid mixture injection static setup // *Russ. J. Phys. Chem. B*, 1998. V. 17. P. 80.

66. *Frank-Kamenetsky D.A.* Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetic, M.: Nauka, 1967 (in Russian).

67. *Merzhanov A.G. and Khaykin B.I.*, Theory of Combustion Waves in Homogeneous Media, ISMAN RAS, Chernogolovka, 1992 (in Russian).

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

69. *Rubtsov N.M.* Key Factors of Combustion. From Kinetics to Gas Dynamics. Springer International Publishing, 2017.

70. *Azatyany V.V., Pyatnitskii Y.I., Boldyreva N.A.* Detection of chemoluminescence during oxidation of hydrogen-containing compounds on the surface of platinum metals // *Rus. J. Fiz. Khim. A*. 1988. V. 67. P. 235.

71. *Azatyany V.V.* Heterophase development of chains in Processes of combustion and pyrolysis. *Rus. J. Fiz. Khim. A*, 1998. V. 72. P. 199.

72. *Rubtsov N.M.* On the chain nature of the third ignition limit of  $2H_2 + O_2$  mixture. *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*. 2010. V. 51. P. 206.

73. *Кондратенко М.Б.*, Некоторые особенности кандалюминесценции окиси кальция, *Известия Томского политехнического института*. 1967. Т. 162. С. 150.

74. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. Т. 3. 2005.

75. *Rubtsov N.M., Troshin K.Ya., Alymov M.I.* Catalytic Ignition of Hydrogen and Hydrogen-Hydrocarbon Blends Over Noble Metals. Springer Nature Switzerland AG Cham, Switzerland, 2023. 216 p.

76. *Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. and Troshin K.Ya.* Features of hydrogen and deuterium ignition over noble metals at low pressures // *Comb. and Flame*, 2020. 218. 179.

77. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И., Шагин И.О.* Пределы воспламенения смесей водород – метан – воздух над металлическим родием при давлении до 2 атм // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 3. С. 79.

78. *Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П.* Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов // *Известия Томского политехнического университета*. 2012. Т. 321. № 3.

79. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* Влияние благородных металлов на термоакустические колебания и границы области отрицательного температурного коэффициента при горении смесей н-пентан – воздух // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 1. С. 25.

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

## Глава 5. Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% $H_2$ – воздух в присутствии металлической платины

### Аннотация

*Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водорода с воздухом в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270–350 °С при атмосферном давлении. С помощью методов рутинной и 4D-оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной кино съемки 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. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода над платиновой проволокой и фольгой как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации  $19 \pm 3$  ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода.*

**Ключевые слова:** окисление водорода, платиновая проволока, фольга, задержка воспламенения, каталитическая неустойчивость, оксид платины

Развитие технологии каталитически стабилизированного горения 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. 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 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 киносъемки, 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 использовали две установки. В первой установке (установка 1) для регистрации излучения использовали гиперспектрометры и скоростную цветную фотокамеру. Наличие гиперспектрометра позволило проводить 4D-измерения (напомним, что регистрируются  $l$  – 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 традиционной регистрации излучения использовался спектрометр СТЭ-1 со скрещенной 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, 2) [8–11] состояла из прогреваемого реактора 1, электромагнитного клапана 2, буферного объема 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

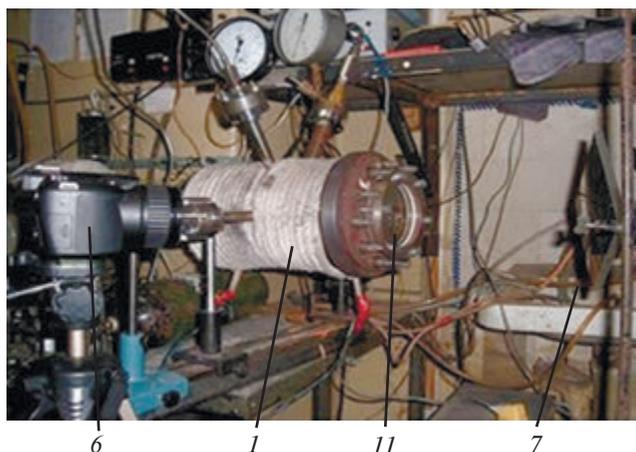


Рис. 1.1. Установка 1, фотография экспериментальной установки

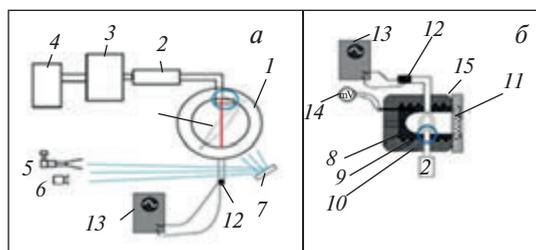


Рис. 1.2. Установка 1: а – схема экспериментальной установки; б – схема реактора

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. 2, б 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 К. 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 температурно-

го 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, причем формула, учитывающая только конвективный прогрев газовой смеси, дает значение времени прогрева порядка нескольких десятков секунд [9].

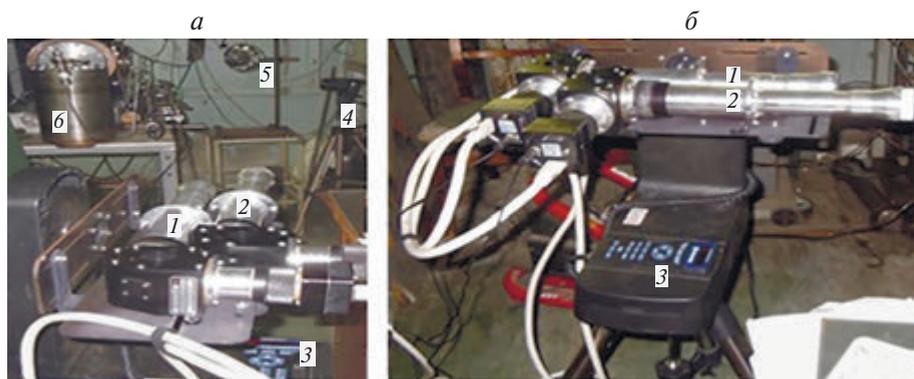
В настоящей работе давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика «Карат-ДИ», сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. В момент открытия электромагнитного клапана включался светодиод, излучение которого регистрировали кинокамерой. Этот момент принимался 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  $V_v$ . Величину степени расширения продуктов горения  $\varepsilon_T$  определяли, как и в § 1 главы 3 по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси  $P_b$  [6]:

$$P_b/P_0 = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1).$$

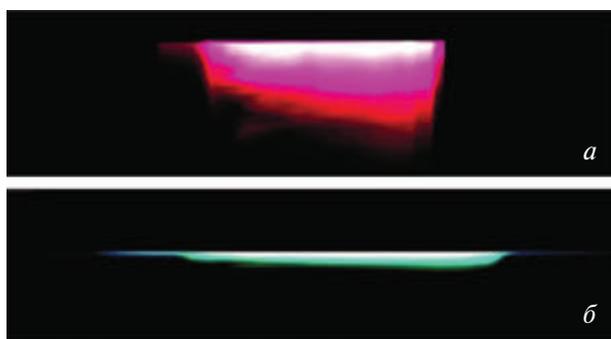
Величину нормальной скорости распространения  $U_n$  определяли из соотношения  $U_n = V_v / \varepsilon_T$  [6].

В реактор установки 1 помещали Pt фольгу размером  $12 \times 6$  см<sup>2</sup> и толщиной 0.3 см или Pt проволоку 15 см длиной и 0.3 см толщиной. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до  $10^{-1}$  мм рт. ст. Давление в реакторе регистрировали образцовым вакуумметром, а в буферном объеме – образцовым манометром. Газы (водород, кислород, метан) использовали марки «хч», чистота Pt составляла 99.99%.

Регистрацию процесса горения осуществляли спектрометром СТЭ-1, снабженным цветной видеокамерой SONY DCR\_SR200E, или 4D-спектрометром (гиперспектрометром) через оптическое окно в одной из съемных крышек (рис. 1.1). Опыты по скоростной киносъемке были выполнены с газовыми смесями 40% H<sub>2</sub> + 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<sup>-1</sup>) через окно из оптического кварца (полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку), так и регистрацию гиперспектрометром процесса горения (рис. 1.2, а), и в дальнейшем сравнивали полученные данные. Для измерения использовались гиперспектрометры ВИД-ИКЗ [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, приведен на рис. 3, а конструкция (одинаковая для обоих приборов) представлена в главе 2.



**Рис. 1.3.** Расположение гиперспектрометров для изучения пламен: *a* – гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 2 – гиперспектрометр ВИД-ИКЗ (модифицированный), 3 – поворотное устройство, 4 – видеокамера Casio Exilim F1 Pro на штативе, 5 – поворотное зеркало с изображением оптического окна реактора, *б* – перепускной объем; *б* – блок гиперспектрометров на поворотном устройстве



**Рис. 1.4.** Сравнение RGB гиперспектральных изображений, получаемых разными гиперспектрометрами: *a* – модифицированный ВИД-ИКЗ; *б* – гиперспектрометр ВИД-ИКЗ

Оптическая схема гиперспектрометра и получаемые результаты рассмотрены в главе 2. Гиперспектрометр ВИД-ИКЗ имеет лучшее спектральное разрешение, а модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИКЗ имеет лучшее пространственное и временное разрешение. Использование сразу двух приборов позволило выявить новые особенности процесса горения водорода над поверхностью платины.

Для сравнения гиперспектрометров приведем RGB гиперспектральные изображения, регистрируемые этими приборами при горении смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух ( $T_0 = 320$  °С,  $P_0 = 1$  атм, инициируемом Pt проволокой (рис. 1.4).

Для демонстрации возможностей гиперспектрометра ВИД-ИКЗ приведем зависимости интенсивности спектров горения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух над Pt от длины волны для разных точек (рис. 1.5) от положения на линии регистрации (красная линия на рис. 1.2, *a*) и от времени (рис. 1.6).

Поскольку зависимость от времени для изучаемых процессов горения достаточно плавная, а спектральное разрешение гиперспектрометра ВИД-ИКЗ

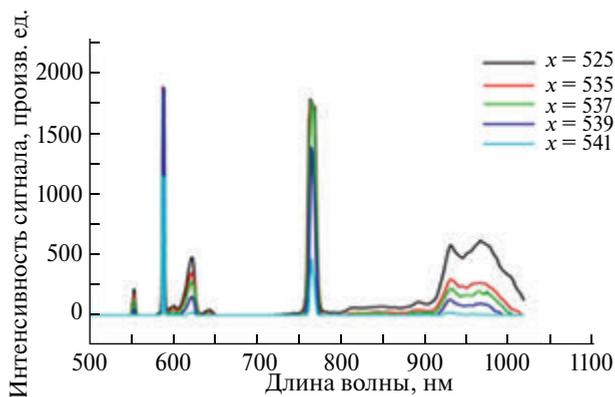


Рис. 1.5. Зависимость эмиссионных спектров горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного Pt проволокой, от положения на красной линии. Начальная температура  $T_0 = 320^\circ C$ .  $P_0 = 1$  атм

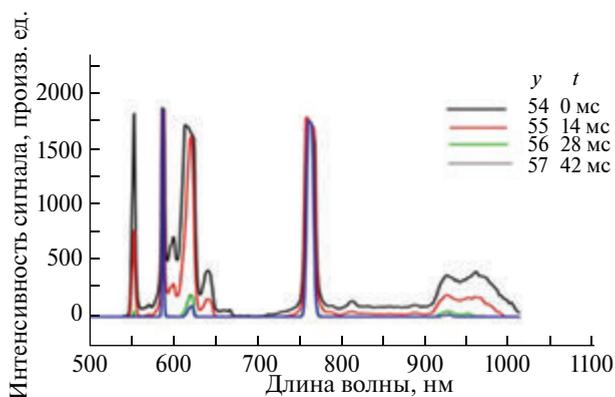


Рис. 1.6. Зависимость от времени спектров горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного Pt проволокой.  $T_0 = 320^\circ C$ .  $P_0 = 1$  атм

в два раза лучше, чем у модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, то эксперименты по изучению горения смеси 40%  $H_2$  – воздух,  $320^\circ C$ , 1 атм, инициированного Pt, проводили с использованием гиперспектрометра ВИД-ИКЗ. Для установления некоторых пространственных особенностей на гиперкубе использовали модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИКЗ.

Для диагностики пылевых структур частицы, испускаемые платиновой проволокой при ее нагревании в атмосферном воздухе, освещали плоским лазерным пучком («лазерный нож»), величина перетяжки которого составляла не более 200 мкм. Для визуализации твердых частиц использовали полупроводниковый лазер  $\lambda = 532$  нм.

Схема и фотографии установки 2 приведены на рис. 1.7. Здесь: 1 – реактор из нержавеющей стали длиной 15 и диаметром 13 см, снабженный оптическим окном 8, 2 – поворотное зеркало, 3 – коллиматор с держателем, 4 – спектрометр СТЭ-1 со скрещенной дисперсией, 5 – входная щель спектрометра, 6 – видеокамера SONY DCR\_SR200E, 7 – выходное окно спектрометра.

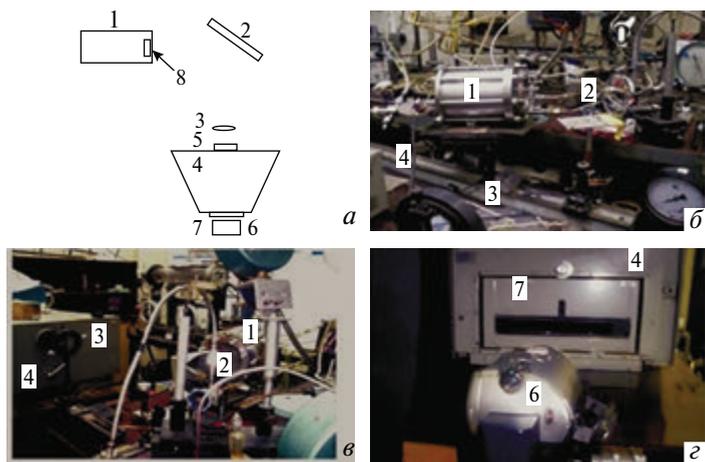
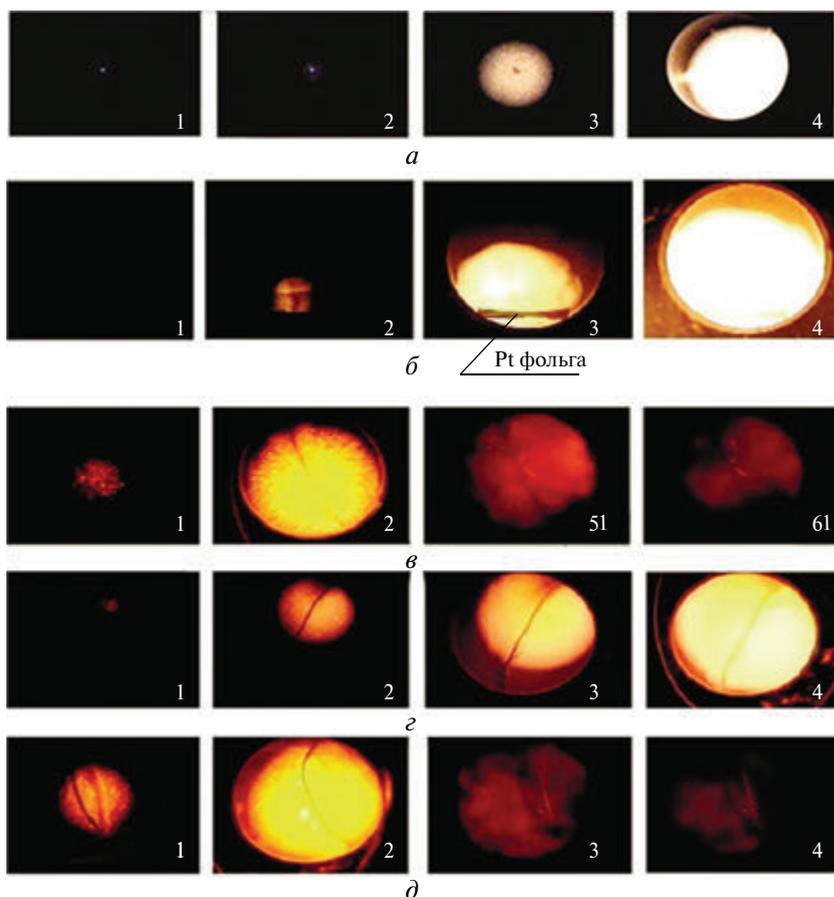


Рис. 1.7. Установка для регистрации спектров излучения методом оптической спектроскопии: а – блок-схема установки; б–г – фотографии узлов установки

### Результаты и обсуждение экспериментов

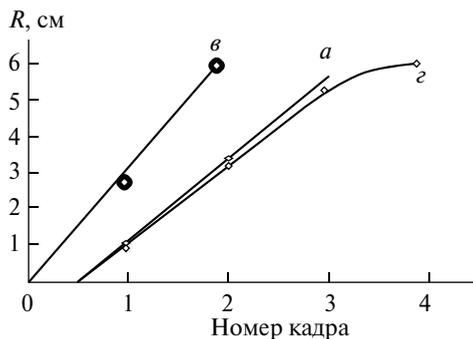
На установке 1 было исследовано пространственное развитие воспламенения смесей 40%  $H_2$  – воздух при давлении 1 атм. Отметим, что температура воспламенения смесей  $H_2$  – воздух при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу [3] на  $\sim 170^\circ$  меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Обратим внимание на то, что переход через критическое условие воспламенения сопровождается существенным ростом периода задержки воспламенения  $t$  только над каталитической поверхностью Pt; при воспламенении над нержавеющей сталью  $t$  не превышает 0.5 с и изменяется резко в очень узком температурном интервале  $\sim 1$  градус. Периоды задержки в 40% водородо-воздушной смеси могут достигать десятков секунд как при температуре меньше чем  $260^\circ C$ , 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 иницирования. Как видно из рис. 8, а, гладкое однородное пламя наблюдается при воспламенении, инициированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок реактора, в случае поверхности нержавеющей стали. Как показано на рис. 1.8, б, если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден. Однако в присутствии Pt проволоки (рис. 1.8, в) 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. 1.8, г), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на ячеистый режим горения (рис. 1.8, д).



**Рис. 1.8.** Последовательности видеоизображений пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру видео изображения:  
*a* – воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 °С, инициированное искрой; 600 кадров/с;  $P = 1$  атм; платина в реакторе отсутствует;  
*б* – воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 247 °С; Pt фольга помещена в реактор;  
*в* – воспламенение смеси 40%  $H_2$  + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 °С; Pt проволока помещена в реактор. Ее 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 °С в присутствии Pt проволоки;  
*д* – воспламенение смеси 85% (40%  $H_2$  + 60% воздух) + 15% He при температуре стенок реактора 309 °С в присутствии Pt проволоки

На рис. 1.9 представлены результаты качественной оценки скоростей пламен по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнению, приведенному в Экспериментальной части. Из рис. 1.9 видно, что при искровом инициировании в разбавленном углекислым газом смеси постоянная скорость пламени достигается через определенный промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [16, 17].



**Рис. 1.9.** Динамика увеличения радиуса  $R$  фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных рис. 1.8: опыты  $a$ ;  $в$ ;  $г$ .  $P_0 = 1$  атм, 600 кадров/с

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 ( $\approx 2.6$  м/с), чем в условиях, исключающих действие катализатора (при инициировании искровым разрядом  $\approx 1.9$  м/с, в присутствии 15%  $CO_2 \approx 1.8$  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 твердого 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  $500$  °С утолщается, но при превышении этой температуры диспропорционирует с образованием металла [5]. Поэтому потеря веса платины в среде, содержащей кислород, при повышенных температурах ( $470$ – $540$  °С) объясняется образованием летучих оксидов платины с последующим осаждением платины на более холодных поверхностях в результате разложения оксидов. Это показано на иллюстрации (рис. 1), приведенной в [2]. На ней представлен платиносодержащий слой на футеровочном кирпиче  $CS$  реактора, извлеченного после продолжительной эксплуатации. Из 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  $500^\circ\text{C}$ . 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.

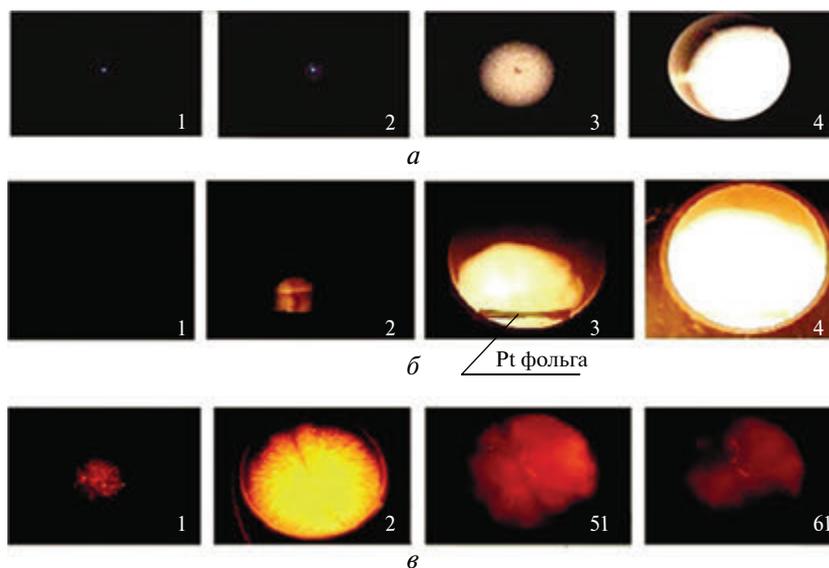
Следовательно, при горении водорода, инициированном Pt проволокой, можно ожидать возникновения неустойчивого ФП, вызванного каталитическими центрами, распределенными в газовой фазе. Эта нестабильность должна наблюдаться в тех условиях, в которых отсутствует термодиффузионная неустойчивость (состав горючей 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,  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности). Такая нестабильность приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород – кислородных смесях. В данном же параграфе 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 объему является более тонким, чем на Pt проволоке, для которой величина отношения поверхности к объему, 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. 1.10, *a* приведены результаты по визуализации процесса нагревания Pt проволоки током 2А. С этой целью проволоку подсвечивали вертикальным плоским «лазерным ножом» (см. Экспериментальную часть). Из рис. 1.10, *a* 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  $3 \div 70$  с, ультрадисперсный оксид платины может распространиться до воспламенения по всему объему реактора.

В «холодном» реакторе (рис. 1.10, *б*), т.е. при инициировании воспламенения смеси  $40\% \text{H}_2 + 60\% \text{воздух}$  нагреванием Pt проволоки при температуре стенок реактора  $200^\circ\text{C}$ , оксид платины до воспламенения не успевает равномерно распределиться по реактору, поскольку время задержки термического воспламенения составляет уже сотые доли секунды. В связи с этим в данных



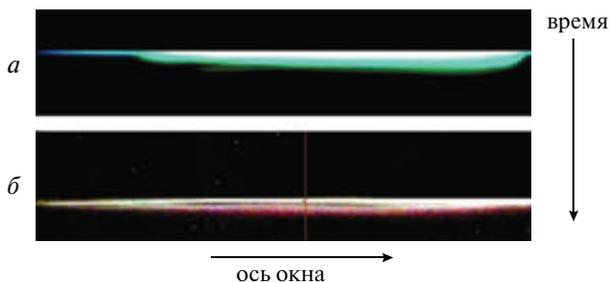
**Рис. 1.10.** Поведение нагретой платиновой проволоки в различных условиях:  
*a* – нагревание Pt проволоки (ток 2A). Проволока подсвечена вертикальным плоским «лазерным ножом». 60 кадров/с;  
*б* – инициированное нагретой Pt фольгой воспламенение смеси 40% H<sub>2</sub> + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 °С ;  
*в* – воспламенение смеси 40% H<sub>2</sub> + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 °С в присутствии Pt проволоки

условиях ячеистый режим горения практически не проявляется в той мере как в нагретом реакторе (сравни рис. 1.10, *б* и *в*).

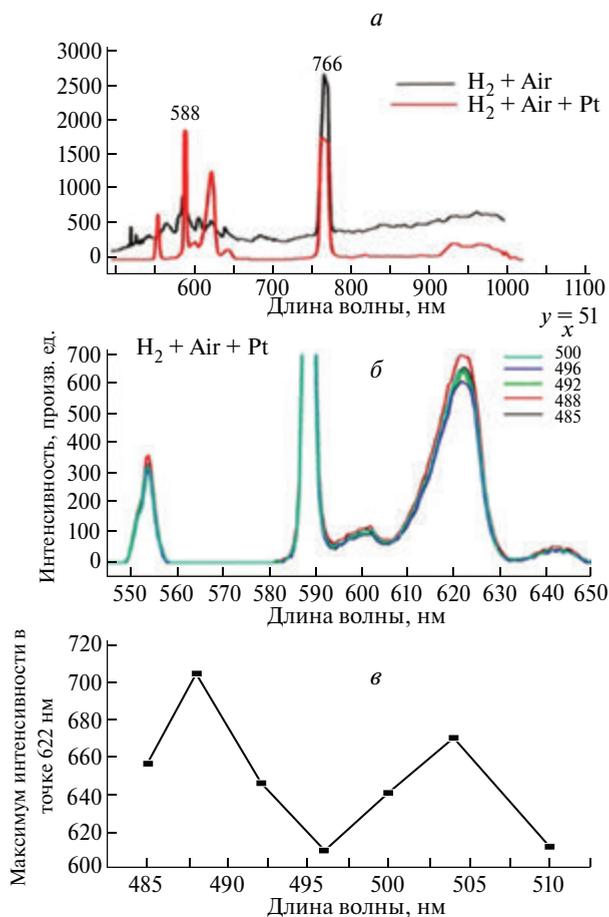
Вопрос о механизме участия ультрадисперсных частиц Pt в горении, а также об установлении особенностей горения водорода в присутствии платины, решался экспериментально с использованием 4D-спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства на установке 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*.

На рис. 1.11, *а*, *б* ось окна (ось *x*) соответствует красной линии на рис. 1.2, *а*, 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. 1.12, *а* приведено сравнение оптических спектров излучения водородного пламени, инициированного платиновой проволокой и зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, рис. 2, *а*), и искровым разрядом. Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку



**Рис. 1.11.** RGB гиперспектральных изображений: *a* – горения 40% водорода в воздухе, инициированного платиновой проволокой, *б* – горения 40% водорода в воздухе, инициированного искровым разрядом



**Рис. 1.12.** *a* – Сравнение спектров горения водорода, инициированного искровым разрядом. 40%  $H_2$  – воздух, 20 °С, 1 атм (черная кривая) и инициированного платиновой проволокой. 40%  $H_2$  – воздух, 320 °С, 1 атм) (красная кривая); *б* – спектры горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, 320 °С, 1 атм в интервале 550–650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развернутые в момент, соответствующий кадру 2 рис. 1.5, *с*, вдоль вертикальной оси  $x$  реактора (красная линия на рис. 1.2, *a*); *в* – зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты  $x$  вдоль вертикальной оси реактора

ку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов  $OH A^2\Sigma - X^2\Pi$  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), присутствующими всем горячим пламенам [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 табл. 4 из работы [19], цитированной в [15], проведено отнесение полос рис. 1.12, а (черная кривая, см. также рис. 1.4, з) к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода. Таким образом, наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции.

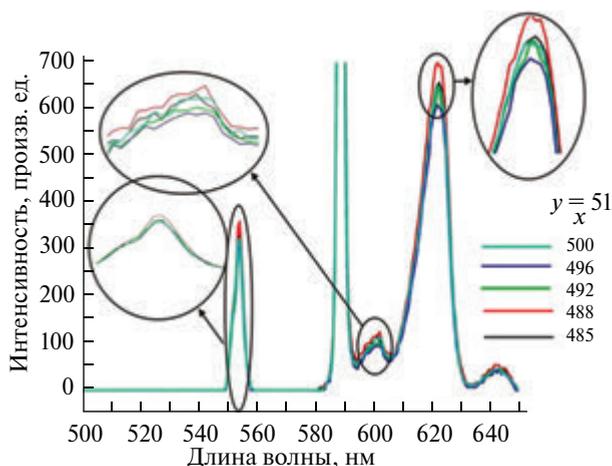
Из рис. 1.12, б и в, на которых представлены спектры горения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух, ( $T_0 = 320^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1$  атм) в интервале 550–650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развернутые вдоль вертикальной оси  $x$  реактора, и зависимость максимального 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 удастся зарегистрировать ячейки горения, как это было сделано выше методом скоростной киносъемки (рис. 1.8, в, д; рис. 1.10, в).

У экспериментатора может возникнуть вопрос, не связаны ли наблюдаемые максимумы на рис. 1.12, в с различными шумами, а именно с шумом считывания, темновым шумом, ошибкой квантования или дробовым эффектом.

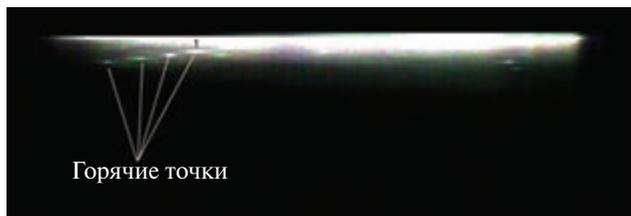
Среди этих проблем наиболее важен дробовой эффект, так как он в нашем случае превосходит остальные шумы по интенсивности на порядки. Однако, специальными опытами было показано, что дробовой эффект не оказывает существенного влияния на особенности поведения спектров, представленные на рис. 1.12, в. Первичные данные приведены на рис. 1.13.

Изложенное выше подтверждается тем, что неоднородности свечения, обусловленные каталитической неустойчивостью ФП, регистрируются не только методом скоростной киносъемки (рис. 1.8, в), но и гиперспектрометром (тот же опыт, рис. 1.14) непосредственно на гиперкубе. Действительно, из рис. 1.14 видно, что при измерении модифицированным гиперспектрометром ВИД-ИКЗ на гиперкубе горения смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух ( $T_0 = 320^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1$  атм) регистрируются светлые пятна (горячие точки), соответствующие ячейкам горения, наблюдаемым на рис. 1.8, в, д, 1.10, в.

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. 1.13.** Зависимости интенсивности свечения горения смеси 40%  $H_2$  – 60% воздух в интервале 550–650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой,  $T_0 = 320^\circ C$ ,  $P_0 = 1$  атм



**Рис. 1.14.** RGB гиперспектрального изображения горения смеси 40%  $H_2$  – воздух, инициированного платиновой проволокой, полученный при использовании модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ,  $T_0 = 320^\circ C$ ,  $P_0 = 1$  атм, спектральный интервал 550–650 нм

На рис. 15 показаны спектры вдоль одной из этих точек (точка 1 на рис. 1.14) для различных значений  $x$  (вдоль красной линии рис. 1.2, а). На рис. 1.16 представлена 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).

На рис. 18 показана зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (рис. 1.18) 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 видеокдрах рис. 1.8, в, д, 1.10, в. 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

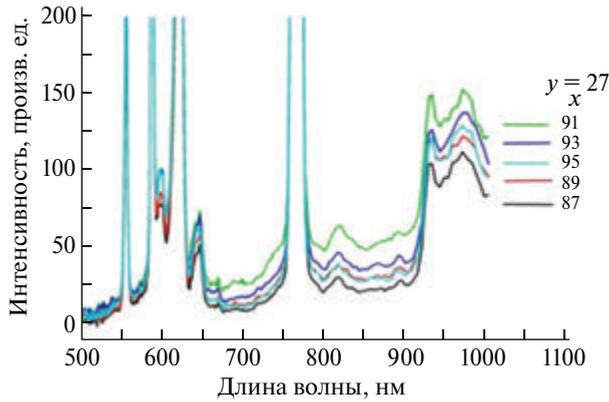


Рис. 1.15. Зависимость интенсивности спектров излучения горения для различных значений  $x$  (вдоль красной линии рис. 1.2,  $a$ ) для точки 1 (рис. 1.14)

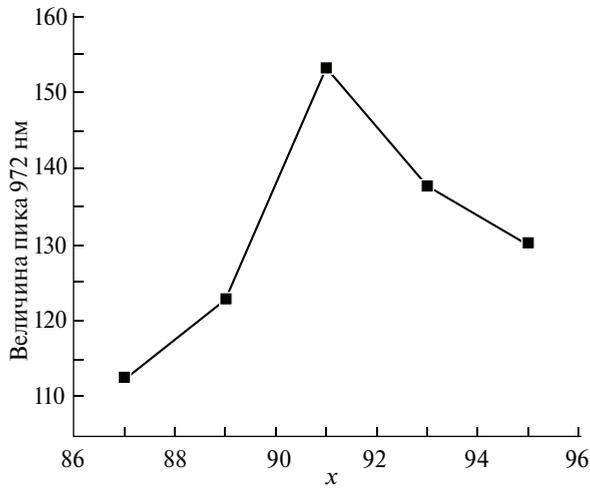


Рис. 1.16. Зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты  $x$  для точки 1 (рис. 1.14)

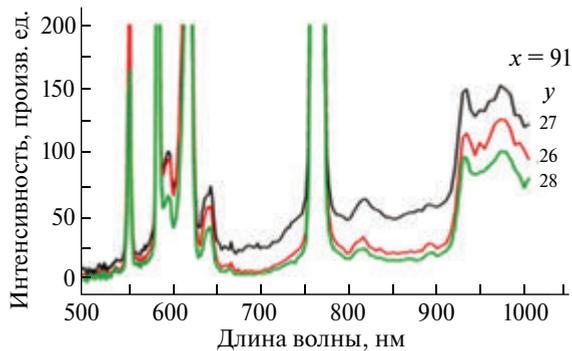
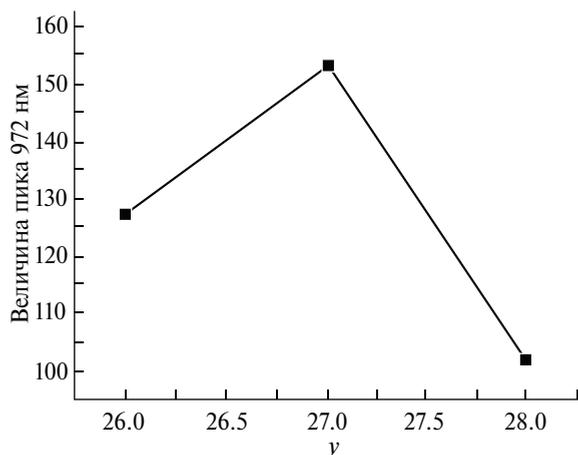


Рис. 1.17. Зависимость спектров излучения горения от  $y$  (время) для точки 1 (рис. 1.14)

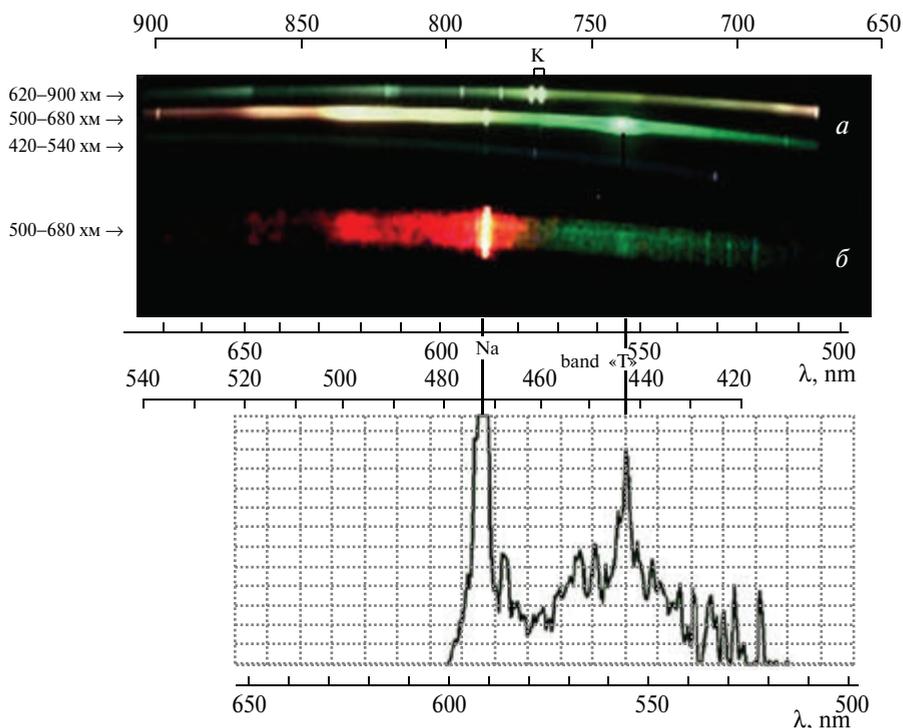


**Рис. 1.18.** Зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (рис. 1.16) точки 1 (рис. 1.14) от  $y$  (времени)

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. 1.12, *a* (ср. также с рис. 1.4, *z* и 1.12, *b*) 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. 1.13, *a*) 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 настоящего исследования 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 (рис. 1.2) в реактор 1 помещали цилиндрическую печь диаметром 6 см и длиной 3 см. В ее внутреннее отверстие помещали прессованную таблетку угля (антрацит, ГОСТ 25543-886, 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, приведен на рис. 1.19, *a*. Как видно из рис. 1.19, *a*, в этом спектре отчетливо 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. 1.4, *z* и 1.12, *b*) как при инициировании воспламенения искровым разрядом, так и нагретой плати-



**Рис. 1.19.** *а* – Оптический спектр излучения при горении стехиометрической смеси метана в кислороде в присутствии нагретой до 400 °С угольной пыли.  $P = 150$  мм рт. ст.; *б* – оптический спектр горения водорода в воздухе при иницировании нагретой платиновой проволокой в присутствии тонкой (0.1 мм) алюминиевой фольги, покрывающей стенки реактора.  $P = 1$  атм, начальная температура 20 °С; *в* – спектр б после обработки с использованием программного пакета Hesperus 3.0

новой проволокой. Таким образом, способ иницирования 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. Иницирование осуществляли нагретой платиновой проволокой. Результат эксперимента приведен на рис. 1.19, б, а результат его цифровой обработки с помощью программы Hesperus 3.0 приведен на рис. 1.19, в. Из рис. 1.19, б видно, что при воспламенении смеси 40% H<sub>2</sub> – воздух удается 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%  $\text{H}_2$  – воздух составляет  $\sim 2200$  °С [22]) с выделением значительного количества энергии. Например, известно, что платиновая проволока, помещенная на расстоянии 7 см от ВЧ разряда, может даже расплавиться за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов кислорода на поверхности ( $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 116,4$  ккал/моль) [23].

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 возбужденные 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 иницированием 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 иницированного Pt горения смеси 40%  $\text{H}_2$  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 °С. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объем, 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 раскаленные 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%  $\text{CO}_2$  скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, эти частицы «не успевают» за распространяющимся фронтом горения (рис. 1.8, з) и ячеистый режим горения не регистрируется. С другой стороны, добавка 15% легкого He (рис. 1.8, д), не приводит к исчезновению режима ячеистого горения.

Перейдем к анализу температурных зависимостей времен задержки воспламенения при горении водорода в присутствии платиновой поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения  $\tau$  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 (см. параграф 4 главы 3); таким образом, тепловое воспламенение включает стадии прогрева, очагового воспламенения и распространения пламени. Это означает, что очаговое воспламенение является правилом, а не исключением, т.е. «самовоспламенение» как процесс, протекающий одновременно во всем объеме реактора, видимо, не реализуется в принципе.

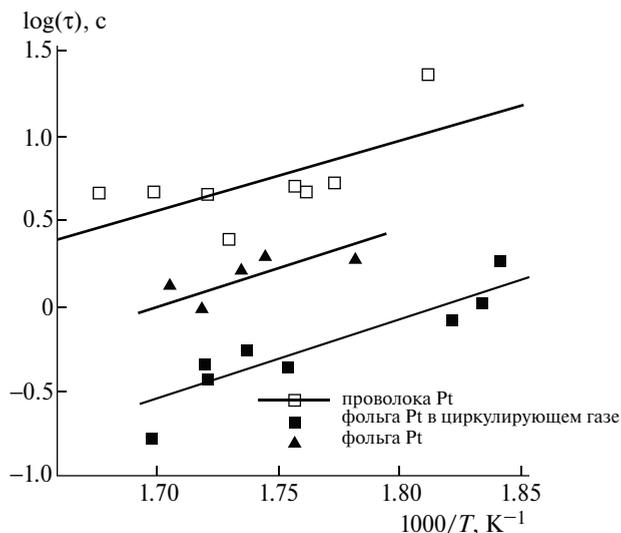
На рис. 1.20 представлена температурная зависимость времен задержки воспламенения для смеси 40% H<sub>2</sub> и воздуха в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа (рис. 1.19) над каталитической поверхностью (Pt фольга или Pt проволока) в координатах Аррениуса. Как видно из рис. 1.20, эффективная 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  $19 \pm 3$  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  $\tau \approx 1/\nu$  [22, 30], где  $\nu$  – так называемый фактор разветвления, в который в качестве множителя входит величина константы скорости активированной реакции разветвления в случае реакции окисления водорода.

Как известно [22], координата точки пересечения прямых линий с осью ординат на рис. 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.

## Выводы к главе 5

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 кино съемки 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



**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. Черные треугольники – воспламенение, инициированное платиновой фольгой, покоящийся газ; черные квадраты – воспламенение, инициированное платиновой фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты – воспламенение, инициированное платиновой проволокой, покоящийся газ

воспламенения при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объем, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке эти раскаленные 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  $19 \pm 3$  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.

### Литература к главе 5

1. Appel C., Mantsaras J., Schaeren R., Bombach R. and Inauen A. Catalytic combustion of hydrogen – air mixtures over platinum: validation of hetero-homogeneous reaction schemes // Clean Air, 2004. 5. 21–44.

2. *Chaston J. C.* Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum // *Platinum Metals Rev.*, 1964. 8. (2). 50–54.
3. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I.* Investigation into spontaneous ignition of hydrogen–air mixtures in a heated reactor at atmospheric pressure by high-speed cinematography // *Mendelev Comm.* 2012. 22. 222–224.
4. *Perry D.L.* (1995). *Handbook of Inorganic Compounds.* CRC Press. P. 296–298. ISBN 0-8493-8671-3.
5. *Lagowski J. J. ed.* (2004). *Chemistry Foundations and Applications 3.* Thomson Gale. P. 267–268. ISBN 0-02-865724-1.
6. *Zel'dovich Ya.B., Barenblatt G.I., Librovich V.B. and Machviladze G.M.,* *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva (Mathematical Theory of Combustion and Explosion).* M.: Nauka, 1980 (in Russian).
7. *Borisov A.A., Rubtsov N.M., Skachkov G.I., Troshin K.Ya.* Gas Phase Spontaneous Ignition of Hydrocarbons. 2012 // *Khimicheskaya Fizika.* 2012. 31. No. 8. 30–36. [Engl. transl. *Russian Journal of Physical Chemistry B,* 2012. 6. 517].
8. *Borisov A.A., Knorre V.G., Kudrjashova E.L. and Troshin K.Ya.,* *Khim.Fiz.,* 1998, 17, 80 [Chem. Phys. Rep. (Engl. Transl.), 1998. 17. 105].
9. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I. and Chernysh V.I.* High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures // *Mendelev Comm.* 2011. 21. 31–33.
10. *Khalil A.E.E. and Gupta A.K.* Dual Injection distributed Combustion for Gas Turbine application // *J.Energy Resources Technol.* 2013. 136. 011601.
11. *Khalil A.E.E., Gupta A.K., Bryden K.M. and Lee S.C.,* 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](http://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. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов А.И., Трошин К.Я., Цветков Г.И.* Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D-спектроскопии и цветной скоростной киносъемки, ИПМ им. А.Ю.Ишлинского РАН. Препринт № 1097, 2015.
16. *Rubtsov N.M., Seplyarsky B.S., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I.* 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 // *Mendelev Communications.* 2009. V. 19. P. 15.
17. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I.* Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure // *Mendelev Comm.*, 2011. 21. 218–220.
18. *Pierse R., Gaydon A.* The identification of molecular spectra, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 p.
19. *Icitaga T.* 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. *Stamatoglou P.* 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](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
22. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987. 566 p.
23. *Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашипов Л.Я.* Основные характеристики горения, М: Химия, 1977. 320 с.
24. *Hamoushe H.* 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. *Meyerriecks W. and Kosanke K. L.* Color Values and Spectra of the Principal Emitters in Colored Flames // Journal of Pyrotechnics. 2003. No. 18. P. 720–731.
26. *Saytzev S.G. and Soloukhin R. I.* Proceedings of the 8th symposium (International) on combustion, in California Institute of Technology Pasadena, California (The Combust. Inst., Pittsburgh, PA), 1962. P. 2771.
27. *Eckhoff R.K.* 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. *Germann T.C., Miller W.H.* Quantum mechanical pressure dependent reaction and recombination rates for  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ , J. Phys. Chem. A: 1997. V. 101. P. 6358–6367.
30. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во «Наука», 1967. 489 с.

## Глава 6. Использование 4D-спектроскопии и скоростной киносъемки для установления газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламен через препятствия

### Аннотация

*Экспериментально показано, что в случае проникновения пламени через препятствие газодинамические факторы, например, турбулизация пламени, могут определять кинетику процесса, в том числе переход низкотемпературного горения углеводорода в высокотемпературный режим.*

*Установлено, что фронт пламени после одиночного препятствия не возникает в непосредственной близости от препятствия, первый очаг воспламенения может наблюдаться сравнительно далеко от поверхности препятствия. 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 (конфузор), но проникает со стороны носика воронки (диффузор). В рамках приближенного рассмотрения с использованием уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде качественно описаны особенности распространения пламени через препятствие конической формы с дополнительными отверстиями на образующих конфузора, а именно то, что пламя не проникает через центральное отверстие конфузора, но проникает только через центральное отверстие диффузора, даже при наличии отверстий на образующих конуса. Проведенное моделирование в малых объемах позволяет предположить, что наиболее эффективным двусторонним пламяпреградителем в трубе может служить система из двух конфузоров, воронки которых расположены на оси трубы по потоку газа и против него, поскольку аварийная ситуация может произойти до и после препятствия. Экспериментально исследованы особенности проникновения фронта пламени через прямоугольные отверстия в сравнении с круглыми с использованием цветной киносъемки и визуализации газового потока. Показано, что длина «скачка пламени» после отверстия в препятствии преимущественно определяется временем возникновения ламинарно-турбулентного перехода, а не периодом задержки воспламенения. С использованием 4D-спектроскопии, комбинированной со скоростной цветной киносъемкой, установлено, что радикалы  $C_2$  в регистрируемых количествах и основное тепловыделение в процессе наблюдаются после прохождения пламенем первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве «холодное» и «горячее» пламена в одном эксперименте.*

**Ключевые слова:** фронт пламени, препятствие, отверстие, скачок пламени, ламинарный, турбулентный, переход, диффузор, конфузор

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 [1]. Взаимодействие между пламенем и препятствиями, вызванное присутствием деталей оборудования в реакционных объемах, может привести к локальному ускорению фронта пламени (ФП) [2]. Влияние препятствий на протекание взрывных процессов, форма пламени в трубах и каналах исследовались в лабораторных условиях [3, 4–6]. Авторы [5, 6] указали на важную роль акустических волн, генерируемых пламенем и формирующихся волн конечной амплитуды на форму ФП.

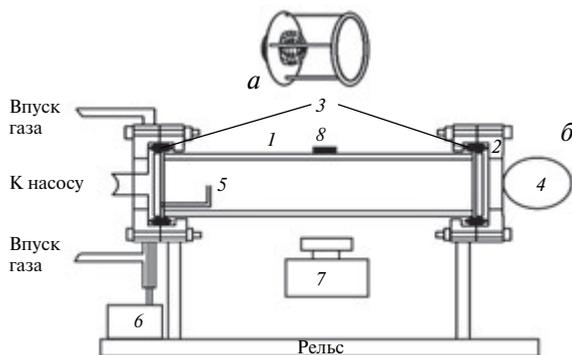
В работах [6, 7] было установлено, что одновременное протекание интенсивного химического превращения, теплопередачи и массообмена в ходе турбулентного смешения, вызванного препятствиями, в сочетании с процессами обмена импульса может значительно ускорить пламя, вызвать взрыв, переход к сверхзвуковому режиму горения и привести к повреждению здания или магистральной. Такое влияние препятствий на ускорение пламени исследовано, например, в [8–10].

Целью настоящей главы было установление газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламен через препятствия различной геометрии с помощью 4D-спектроскопии и скоростной киносъемки.

## **§ 1. Газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкочастистые препятствия**

Как предположено в [9, 10], 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. Смешение этих радикалов с непрореагировавшим газом должно повысить воспламеняемость смеси.

В [11, 12] показано, что инициированные искрой пламена бедных водородо – воздушных смесей при 1 атм проникают сквозь сеточные алюминиевые сферические препятствия с размером ячейки 0.04–0.1 мм<sup>2</sup>; пламя смеси 15% Н<sub>2</sub> в воздухе после препятствия ускоряется; в реакторе наблюдаются акустические колебания, т.е. локальные пульсации плотности газа. 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. В работах 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 представленными



**Рис. 1.1.** Экспериментальная установка:

*а* – сетчатая сфера диаметром 4 см в (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм<sup>2</sup>), вставленная 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

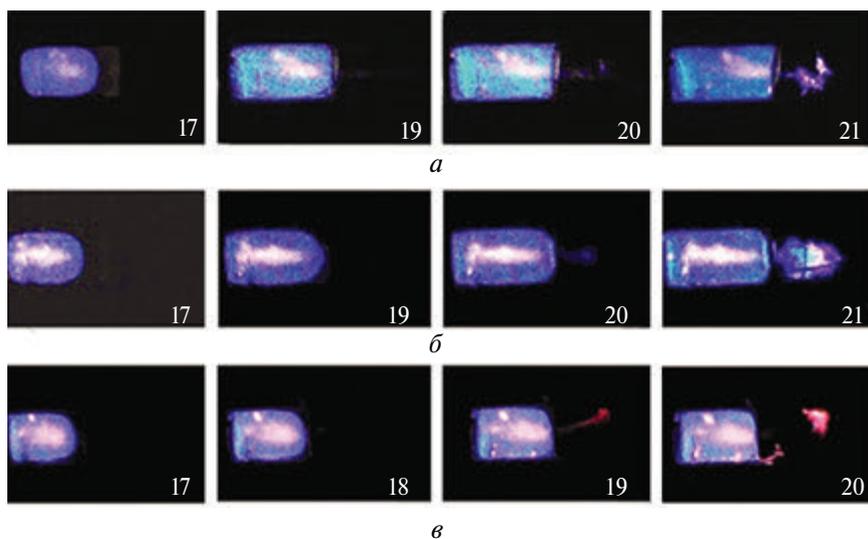
в [9, 10] указывает на важную роль активных промежуточных продуктов горения при прохождении пламени через препятствие.

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.

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными CO<sub>2</sub> и Kг при начальных давлениях 100–200 Торр и температуре 298 К в откачиваемом горизонтальном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор фиксировали двумя шлюзами из нержавеющей стали с торцов (рис. 1.1); он был снабжен вакуумными вводами для напуска и откачки газа и дверцей безопасности, которая открывалась наружу, когда полное давление в реакторе превышало 1 атм.

Два электрода искрового зажигания были расположены у одного из торцов реактора. Сферическое препятствие состояло из двух сетчатых полушарий из нержавеющей стали, закрепленных на кольце. Использовали сетчатые сферы диаметром 8 см (толщина проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.3 мм<sup>2</sup>), диаметром 10 см (толщина проволоки 0.35 мм, размер ячейки 0.5 мм<sup>2</sup>) и диаметром 13 см (толщина проволоки 0.5 мм, размер ячейки 1 мм<sup>2</sup>). Использовали также плоские сетчатые препятствия из нержавеющей стали диаметром 14 см, равным диаметру реактора (толщина проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.5 мм<sup>2</sup>; или с толщиной проволоки 0.5 мм и размер ячейки 0.1 мм<sup>2</sup>). Кроме того, ис-



**Рис. 1.2.** *а* – Скоростная съемка распространения ФП через круглое отверстие 2.5 см в диаметре в плоском препятствии 14 см в диаметре;  
*б* – скоростная съемка распространения ФП через круглое отверстие 4 см в диаметре в плоском препятствии 14 см в диаметре;  
*в* – скоростная съемка распространения ФП через сеточную сферу диаметром 4 см (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм<sup>2</sup>), вставленную в плоское препятствие диаметром 14 см, рис. 1, *а*), горения смеси 15.4% CH<sub>4</sub> + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр. Номер кадра отсчитывается от момента инициирования воспламенения. Стрелками указаны расстояния возникновения фронта пламени после препятствия

пользовали сеточные сферы диаметром 4 см (толщина проволоки  $d = 0.1$  мм, размер ячейки 0.15 мм<sup>2</sup>), и 5 см (толщина проволоки 0.15 мм, размер ячейки 0.15 мм<sup>2</sup>), вставленные в плоское препятствие диаметром 14 см, перекрывающее поперечное сечение реактора, (рис. 1.1, *а*). Результаты, полученные с мелкоячеистыми препятствиями, сравнивали с данными опытов по прохождению пламени через плоские препятствия с одиночными центральными отверстиями 2.5 см и 4 см в диаметре. Исследуемая горючая смесь (15.4% CH<sub>4</sub> + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Kr) подготавливалась предварительно; CO<sub>2</sub> добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и повысить качество съемки; Kr добавляли, чтобы уменьшить порог ионизации газа. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществлялось инициирование воспламенения искрой (энергия 1.5 Дж). Скоростная съемка динамики воспламенения и распространения ФП проводилась с боковой стороны реактора (рис. 1.1) с помощью цветной скоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 с<sup>-1</sup>) [13]. Видеофайл сохранялся в памяти компьютера, затем проводилась его покадровая обработка [14]. Изменение давления в ходе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, синхронизированного с искровым разрядом. Акустические колебания регистрировали микрофоном «Ritmix» (диапазон частот до 40 кГц). Аудиозапись включали в произвольный момент перед инициированием воспламенения. В ходе опыта минимизирова-

ли уровень посторонних шумов. Аудиофайл анализировали с помощью пакета программ «Spectra Plus 5.0». Использовались газы марки «хч».

Типичная картина распространения пламени в горючей смеси через одиночное препятствие представлена на рис. 1.2.

На рис. 1.2 представлены зарегистрированные скоростной видеокамерой кадры распространения пламени сквозь различные препятствия: *a* – диаметр отверстия 4 см; *б* – сеточная сфера диаметром 4 см; *в* – сеточная сфера диаметром 4 см, вставленная в плоское препятствие диаметром 14 см (рис. 1.1, *a*). 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 следует из рис. 1.2, чем меньше диаметр отверстия, тем дальше от препятствия возникает фронт пламени (различие указано стрелками на рисунке).

Как видно из рис. 1.2, *в*, при использовании препятствия в виде сеточной сферы ФП возникает на наибольшем расстоянии от препятствия, при этом «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 [9]. Установление зависимости величины «скачка» пламени от геометрии сложного препятствия будет проведено ниже в § 3.

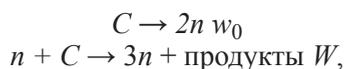
Отметим, что накопление свободных радикалов позади препятствия наблюдалось экспериментально [9]. Смешение этих радикалов с непрореагировавшей горючей смесью повышает воспламеняемость смеси. Это означает, что при анализе следует учитывать основные особенности кинетического механизма горения.

В ходе предварительного анализа было выполнено качественное двумерное численное моделирование прохождения пламени через препятствие с использованием уравнений Навье – Стокса с химической реакцией в приближении малого числа Маха. 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, т.к. теоремы единственности для уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде отсутствуют. Поэтому согласие между расчетными и экспериментальными величинами не является аргументом в пользу выбранного кинетического механизма реакции, поскольку могут существовать другие наборы управляющих параметров, описывающих те же самые экспериментальные профили (единственность решения не доказана). Можно достоверно анализировать лишь качественное изменение скорости движения границы фронта химической реакции, а также формы этой границы, степени ее возмущенности. Рассмотрение подробного кинетического механизма горения вносит дополнительную неопределенность в результаты моделирования. Подавляющее большинство кинетических параметров не известно с достаточной точностью, вопрос полноты кинетического механизма всегда является открытым, чтобы можно было сделать адекватные выводы на основе численного моделирования. Таким образом, целесообразными являются оценочные качественные расчеты,

позволяющие проследить тенденции развития процессов в условиях выполняемых экспериментов.

Качественное рассмотрение перехода распространения пламени из сферического в цилиндрический режим проводили на примере двумерной плоской задачи в проекции «вид сбоку» с целью сопоставления результатов качественного расчета с экспериментальными и установления дальнейших направлений модификации расчета. Как известно из литературы [15], 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). Система безразмерных уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха [см. 13, 16–21], описывающая распространение пламени в двухмерном канале, показала качественное согласие с экспериментами [13] и подробно рассмотрена в главе 3. Начальные значения и безразмерные параметры были выбраны те же, что и в [13].

В ряде расчетов скорость реакции задавалась не уравнением Аррениуса, а с помощью простейшего цепного механизма



где  $C$  – безразмерная концентрация исходного вещества,  $n$  – безразмерная концентрация активного промежуточного продукта,  $w_0$  и  $W$  – скорости реакций зарождения и разветвления реакционных цепей соответственно. В дальнейших расчетах скорость реакции зарождения  $w_0$  для процесса распространения пламени согласно [22] считается малой.

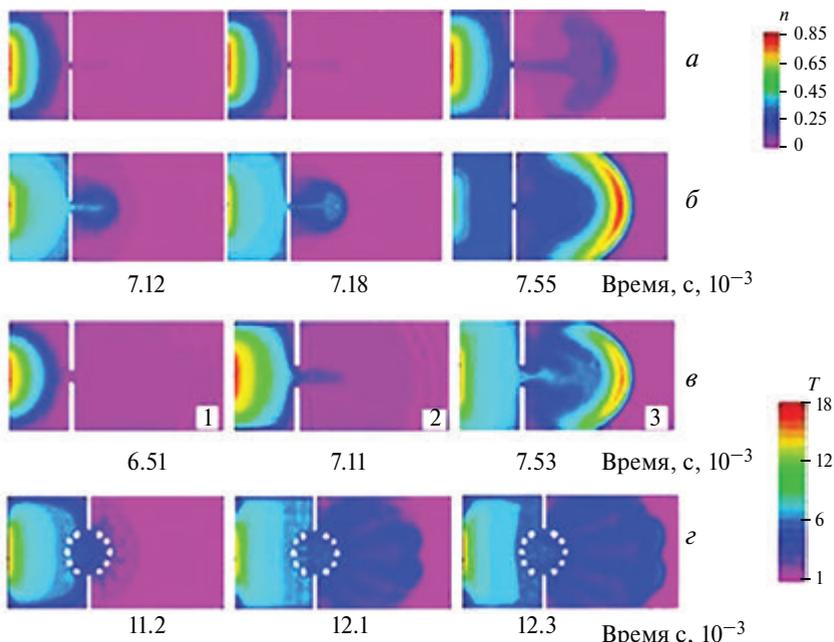
Температурная зависимость скорости реакции  $n + C \rightarrow 3n + \text{продукты}$  описывается законом Аррениуса. В этом случае уравнения (е) и (ж) системы (1), (см. главу 3) заменяли на следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \rho [C_t + vC_y + uC_x] &= \nabla^2 C - \beta n W, \\ \rho [n_t + vn_y + un_x] &= \nabla^2 n + 2\beta n W, \\ W &= C \exp\left(\zeta - \frac{\zeta}{T}\right). \end{aligned}$$

Начальное условие для концентрации исходного вещества изменяется на  $C_0 = 1$ .

Условие инициирования  $T = 10$  на правой границе канала (начальная безразмерная температура  $T = 1$ ); 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. 1.3. Как видно из рис. 1.3, анализ уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха позволяет качественно описать экспериментальные особенности проникновения ФП через одиночное препятствие, (см. рис. 1.2), а именно, возникновение фронта пламени не в непосредственной близости от препятствия, а на некотором расстоянии



**Рис. 1.3.** Результаты моделирования распространения пламени через отверстие (*a–b*) и *z* – сферическое сеточное препятствие. Время отсчитывается от момента инициирования.

*a* – Изменение безразмерной концентрации  $n$  при распространении пламени через отверстие. Реакция Аррениуса первого порядка. Справа приведена шкала изменения степени превращения реакции  $n$ ;

*b* – изменение безразмерной температуры  $T$  при распространении пламени через отверстие. Реакция Аррениуса первого порядка. Справа приведена шкала изменения температуры реакции  $T$ ;

*v* – безразмерная концентрация активного промежуточного продукта ( $n$ ) для двух моментов времени (номера кадров 1 и 2) и безразмерной температуры (номер кадра 3), при представлении химической реакции простейшим цепным механизмом. Шкалы изменения  $n$  и  $T$  приведены справа;

*z* – изменение безразмерной температуры при распространении пламени через сеточную сферу. Реакция Аррениуса первого порядка. Справа приведена шкала изменения безразмерной температуры реакции  $T$

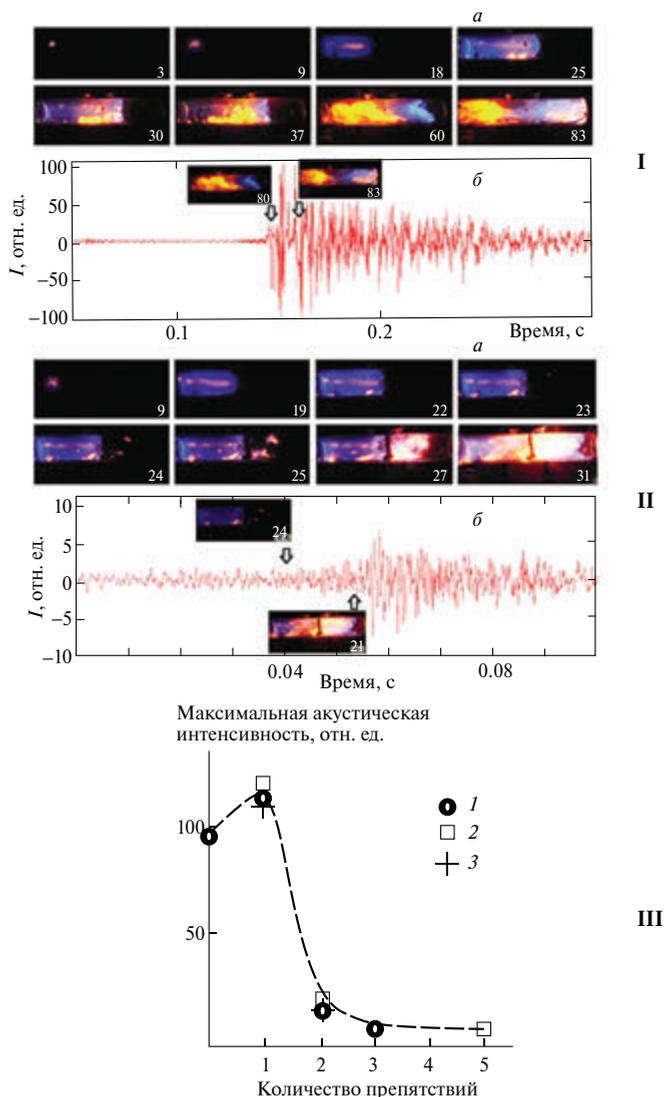
за ним. Таким образом, достаточно анализа простейшей модели одиночного плоского препятствия с отверстием с использованием реакции Аррениуса первого порядка для описания этой важной экспериментальной закономерности. Как также следует из рис. 1.3, учет цепного механизма превращения позволяет описать движение зоны реакции назад к препятствию после проскока пламени (рис. 1.3, *v*, кадр *z*) 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 учетом только одной реакции, подчиняющейся закону Аррениуса (рис. 1.3 *a, 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. При использовании препятствия в виде сеточной сферы в качественном согласии с рис. 1.2, в ФП возникает на наибольшем расстоянии от препятствия. Это означает, тем не менее, что основные особенности прохождения пламени через препятствие нам удалось учесть. Эти особенности, как видно из моделирования, в основном определяются газодинамикой процесса горения.

Следующая часть параграфа посвящена оценке эффективности препятствий для подавления распространения пламени при горении метана. На рис. 1.4 (I) представлены видеокадры киносъемки распространения ФП в газовой смеси: *a* – в отсутствие препятствий; *b* – зависимость амплитуды акустических колебаний от времени. На рис. 1.4 (II) представлены видеокадры киносъемки распространения ФП в газовой смеси: *a* – в присутствии трех сеточных препятствий (диаметром 8, 10, 13 см), вложенных друг в друга, *b* – зависимость амплитуды акустических колебаний от времени. Как видно из приведенных 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 приблизительно в 20 раз меньше, чем в пустом реакторе. Представляло интерес определение зависимости максимальной интенсивности акустического сигнала при распространении волны горения от числа препятствий. 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 [12], а также к увеличению тепловых потерь. На рис. 1.4 (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 (установленный предел) (по показаниям датчика давления было зафиксировано 1.5 атм), при этом не имело значения, плоское это препятствие или сферическое. Как видно из рис. 1.4, 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. 1.4 иллюстрирует наличие двух режимов: ускорения пламени после препятствия и его подавления после препятствия. Мы видим, что одно препятствие в условиях нашего эксперимента приводит к ускорению пламени, а большее количество препятствий – к подавлению пламени. При этом подавление пламени обусловлено как обрывом цепей, так и тепловыми потерями на поверхности препятствия. Обобщим полученные в этом параграфе результаты.

Показано, что особенности проникновения пламени разбавленной инертным газом метано-кислородной смеси через одиночные отверстия и сфериче-



**Рис. 1.4.** Зависимость эффективности подавления пламени от числа препятствий. Смесь 15.4% ПГ + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг при начальном давлении 170 Торр. Номер кадра отсчитывается от кадра с моментом инициирования воспламенения:

I: *a* – скоростная съемка распространения ФП в газовой смеси в кварцевом реакторе без препятствий, искровой разряд (1.5 Дж), скорость съемки 600 кадров/с; *б* – зависимость амплитуды акустических колебаний от времени. Приведено несколько кадров из (*a*) для сопоставления времен для скоростной видеосъемки и акустической осциллограммы;

II: *a* – скоростная съемка распространения ФП в газовой смеси в кварцевом реакторе в присутствии трех вложенных друг в друга сеточных препятствий (диаметром 8, 10, 13 см), искровой разряд (1.5 Дж), скорость съемки 600 кадров/с; *б* – временная зависимость акустической амплитуды колебаний. Также приведено несколько кадров из *a*;

III – зависимость максимальной интенсивности акустических колебаний от числа препятствий. 15.4% CH<sub>4</sub> + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг при начальном давлении 170 Торр: 1 – сферические сеточные вложенные препятствия, 2 – плоские сеточные препятствия диаметром 14 см (диаметр проволоки 0.5 мм и размер ячейки 0.1 мм<sup>2</sup>)

ские препятствия определяются в основном газодинамическими факторами; при этом кинетический механизм горения также 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 опытов заметно подавляют распространение пламени.

Результаты, полученные при визуализации развития неустойчивости фронта пламени, важны для решения проблем взрывобезопасности для объемов со сложной геометрией.

## **§ 2. Особенности проникновения пламен разбавленных смесей метана с кислородом через одиночное отверстие в плоском препятствии, диффузор, конфузор и комбинированные препятствия**

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. С целью описания медленных процессов турбулентного горения уравнения Навье – Стокса в реагирующей среде в приближении малого числа Маха представляют собой хорошую основу для моделирования [14–16, 18]. Когда ламинарное пламя перемещается в область несгоревших заранее перемешанных горючих газов, волна горения распространяется за счет возникновения зоны прогрета (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. Для решения проблем взрывобезопасности [9] представляет практический интерес знание диаметра отверстия, через которое в данных условиях фронт пламени не проникает.

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 [27–30]. В [30] было предложено использовать число Карловитца  $K$  для оценки вероятности проникновения изотропного турбулентного пламени через одиночное отверстие:

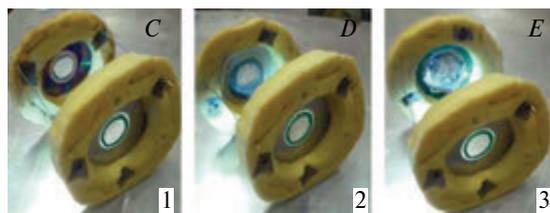
$$K \approx (v_{\text{jet}}^2/d_{\text{jet}})^{1/2} u_i^2,$$

где  $v$  – кинематическая вязкость газовой смеси,  $u_i$  – скорость ламинарного пламени,  $u_{\text{jet}}$  – местная скорость потока непосредственно за препятствием,  $d_{\text{jet}}$  – диаметр отверстия. Постулировалось, что тушение пламени происходит при критическом значении  $K$ . Согласно [29], тушение пламени имеет место, когда произведение  $K \times Le > 1.5$ , где  $Le$  – число Льюиса. Однако, определение величины  $K$  связано со значительными трудностями, которые наряду с попытками определения  $K$  описаны в [7]. Этот полуэмпирический подход учитывает роль кинетического механизма горения при проникновении пламени через отверстие только в величине скорости ламинарного пламени  $u_i$ .

В данном параграфе описано экспериментальное исследование проникновения пламени через единственное отверстие в плоском препятствии и конической воронке для разбавленных инертными добавками метано-кислородных смесей. Также обсуждаются способы развития численных моделей горения, которые могут использоваться для расчета процесса распространения пламени через препятствия различной геометрии. Результаты экспериментов могут быть использованы для совершенствования численных моделей распространения пламени.

Опыты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными  $\text{CO}_2$  и  $\text{K}_g$  при начальных давлениях 100–200 мм рт. ст. и начальной температуре 298 К. Использовалась установка, показанная на рис. 1.1, *a* именно горизонтально расположенный цилиндрический кварцевый реактор длиной 70 см и диаметром 14 см (реактор 1), в который вставлялись либо воронка, либо плоские препятствия с отверстиями или их комбинация. Использовали (как описано в [13] и в главах 3, 4) вакуумируемый стальной цилиндрический реактор (реактор 2), диаметром 12 см и длиной 25 см с оптическим кварцевым окном на торце [31, 32]. Два электрода для иницирования пламени искровым разрядом были расположены у торца реактора 1 и в центре реактора 2. Реактор 1 был вакуумно уплотнен 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 диаметром 14 см (носик воронки составлял 1 см длиной и 1 см в диаметре ( $BR = 0.995$ )).

В ряде опытов использовали сложные препятствия. Они состояли из конфузора ( $BR = 0.99$ ) и плоского препятствия диаметром 14 см с отверстием диаметром 4 см, закрытым сеткой (препятствие А), или сеточной сферы диаметром



**Рис. 2.1.** Сложные препятствия, состоящие из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм (1), второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (2) и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 40 мм, в которое была вставлена сеточная сфера (3)

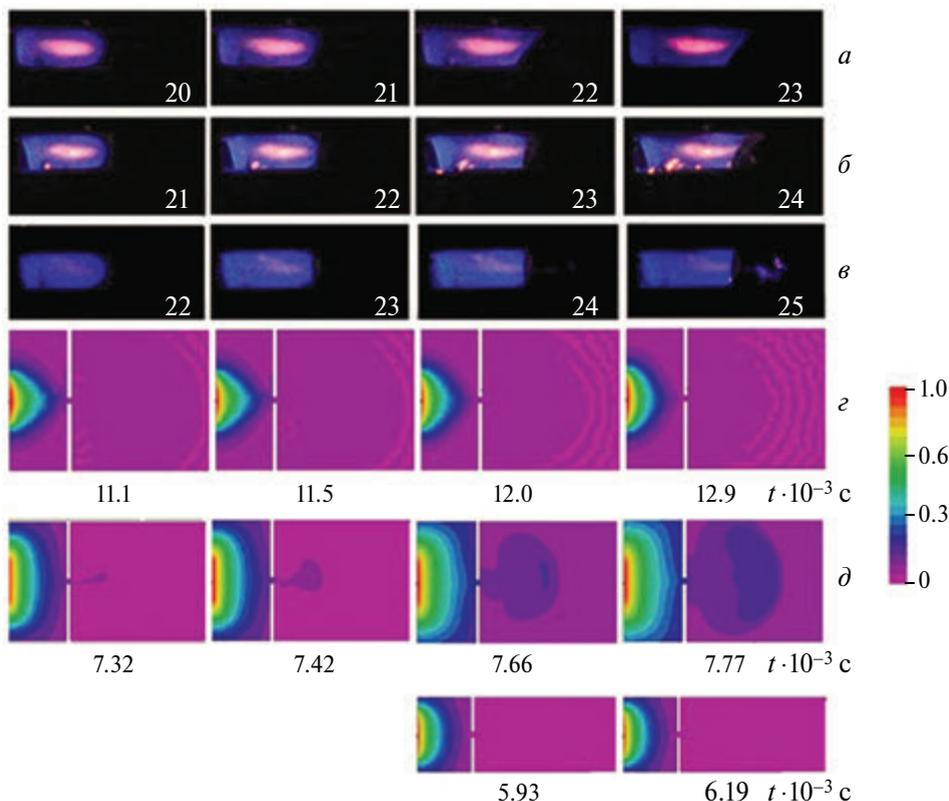
4 см (препятствие В) (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм<sup>2</sup>), вставленных в плоское препятствие диаметром 14 см, помещенное непосредственно позади конфузора.

Также использовали сложные препятствия, состоящие из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм (препятствие С, рис. 2.1, 1), второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D, рис. 2.1, 2), и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 40 мм, в которое была вставлена сеточная сфера (препятствие Е, рис. 2.1, 3). Второе препятствие располагали на расстоянии величины «скачка пламени» после плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм. Это расстояние, измеренное опытным путем, составляло 12 см.

Препятствия были расположены таким образом, что волна горения могла сдвинуть их, но проникнуть через препятствие могла только через центральное отверстие. Горючая смесь (15.4% CH<sub>4</sub> + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Kr) была подготовлена предварительно; CO<sub>2</sub> 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 осуществлялся искровой разряд (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Кинесъемка динамики воспламенения и распространения фронта горения осуществлялась 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<sup>-1</sup>) [31]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и затем осуществлялась его покадровая обработка [32]. Изменение давления в ходе горения регистрировали пьезоэлектрическим датчиком, синхронизированным с искровым разрядом. Использовались газы марки «хч».

На рис. 2.2 представлены типичные результаты скоростной съемки распространения фронта пламени в смеси 15.4% CH<sub>4</sub> + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр через круглые отверстия а)  $BR = 0.993$ , б)  $BR = 0.968$  и в)  $BR = 0.918$  в плоском препятствии диаметром 14 см.

После воспламенения наблюдается распространение ламинарного пламени. Когда пламя достигает отверстия, при  $BR = 0.993$  наблюдается тушение пла-



**Рис. 2.2.** Результаты скоростной съемки распространения пламени через круглое отверстие: *a* –  $BR = 0.993$ , *b* –  $BR = 0.968$  и *в* –  $BR = 0.918$ . 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{K}_f$  при начальном давлении 170 Торр и скорости съемки 600 кадров/с. Число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования воспламенения.

Результаты численного расчета процесса распространения пламени через отверстие:

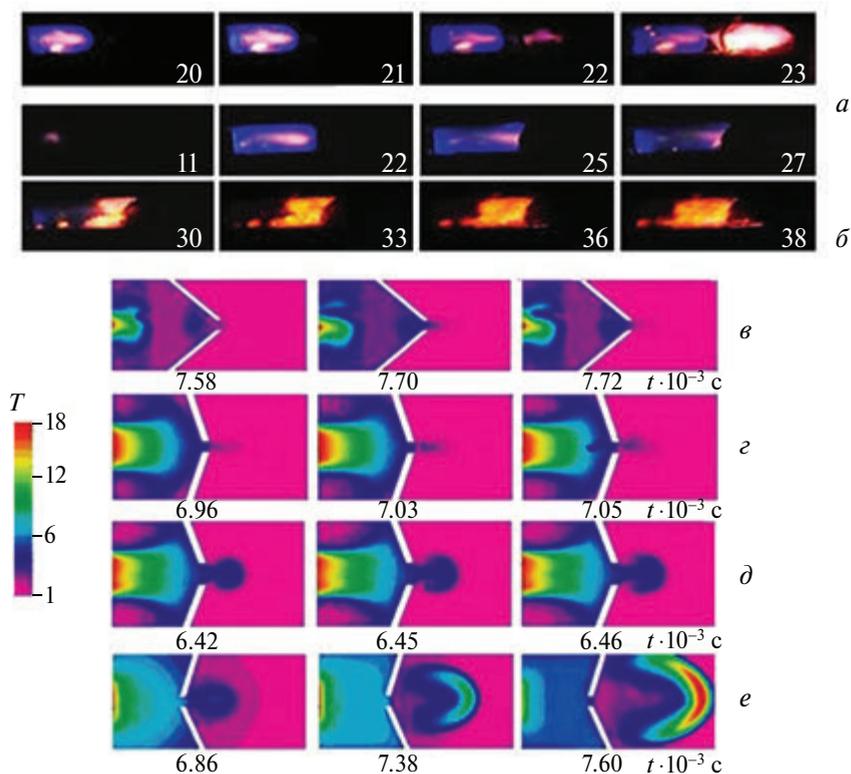
*z* – изменение степени превращения для простого цепного механизма;

*d* – изменение степени превращения реакции для реакции первого порядка;

*e* – изменение степени превращения реакции для реакции первого порядка для более узкого канала. Шкала степени превращения реакции представлена справа

мени, т.е. исчезновение пламени позади отверстия, а при меньших значениях  $BR = 0.968$  и  $BR = 0.918$  наблюдается проникновение фронта пламени через отверстие. Это указывает, в соответствии с [7], на существование критического диаметра отверстия для проникновения пламени. Поскольку осуществить проверку критерия  $K \times Le > 1.5$  (см. выше) вследствие трудности экспериментального определения  $K$  [7] в наших условиях не представлялось возможным, то далее была сделана попытка выявить управляющие параметры, которые определяют критическое условие затухания пламени при прохождении через отверстие.

В следующей серии опытов (см. рис. 2.3 , б) осуществляли скоростную киносъемку распространения фронта пламени в смеси 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{K}_f$  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).



**Рис. 2.3.** Результаты скоростной съемки распространения пламени через воронку 14 см в диаметре с углом раскрытия  $90^\circ$ :

*a* – диффузор;

*б* – конфузор. Смесь 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Kг}$  при начальном давлении 170 Торр, скорость съемки 600 кадров/с. Число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования воспламенения. Результаты численного расчета процесса распространения пламени через воронку;

*в* – изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки  $90^\circ$ ;

*г* – изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки  $150^\circ$ ;

*д* – изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки  $150^\circ$ , большее отверстие;

*е* – изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки  $150^\circ$ , меньшее отверстие. Шкала изменения безразмерной температуры приведена слева

Как видно из рис. 2.3, в наших условиях фронт пламени проникает через воронку со стороны ее носика (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. 2.2) для плоского препятствия) пламя действительно не

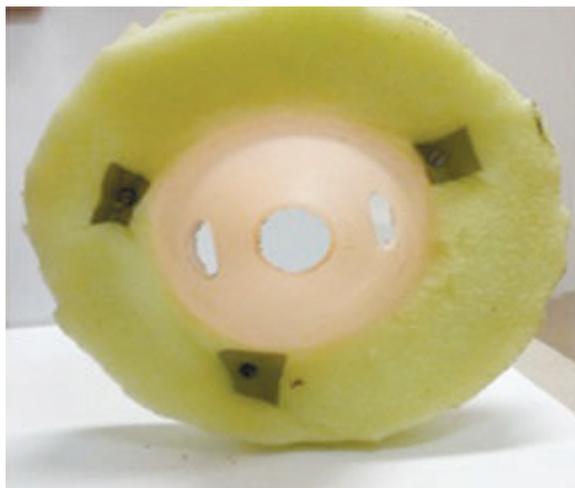
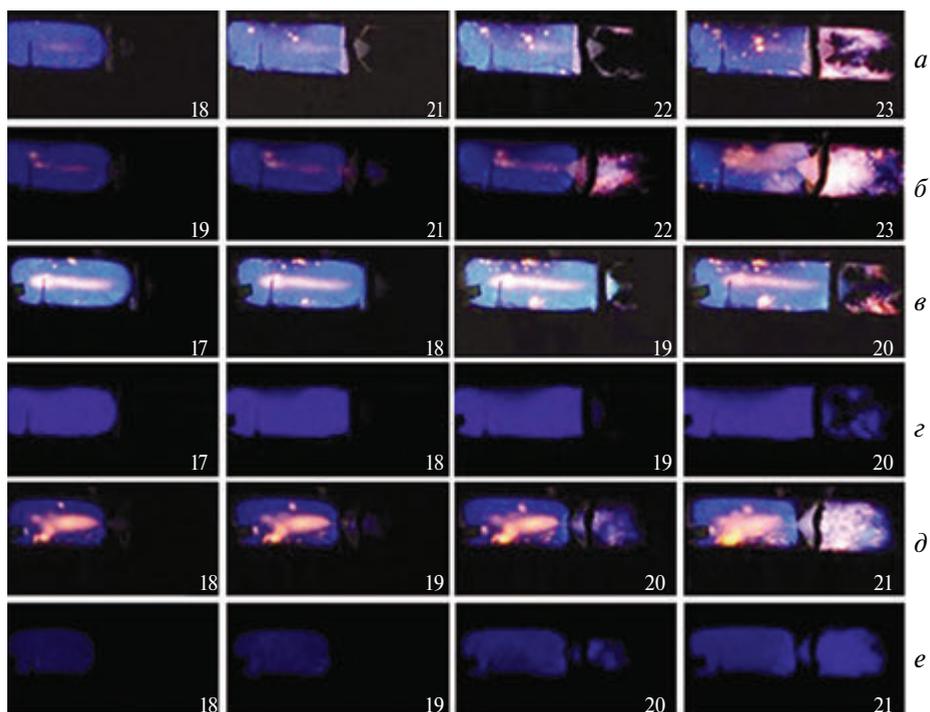


Рис. 2.4. Препятствие конической формы с тремя отверстиями (угол раскрытия  $83^\circ$ )

проникает со стороны раструба воронки (конфузор), но «беспрепятственно» проникает со стороны носика воронки (диффузор).

Представляло интерес выявить особенности распространения пламени через конфузор и диффузор с дополнительными отверстиями на образующих конуса. Пластиковая воронка  $d = 14$  см с центральным отверстием и двумя отверстиями (каждое 17 мм в диаметре) на образующих конуса (углы раскрытия конусов составляли  $45^\circ$ ,  $55^\circ$  и  $83^\circ$  (рис. 2.4) была ориентирована как диффузор или как конфузор и помещена в центре реактора. Препятствие фиксировали в реакторе кольцом пенополиуретана.

Акустические колебания регистрировали с использованием микрофона Ritmix (до 40 кГц). Аудиофайл анализировали с помощью пакета программ Spectra Plus 5.0. Типичные последовательности видеокadres скоростной съемки распространения фронта пламени в горючей смеси при начальном давлении 165 Торр через коническое препятствие, ориентированное как конфузор  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и как диффузор  $d$ ,  $e$  представлены на рис. 2.5 для углов раскрытия конуса  $55^\circ$  и  $83^\circ$ . Как видно из рис. 2.5, в наших условиях пламя всегда проникает только через центральное отверстие диффузора. При этом в случае конфузора пламя проникает только через его боковые отверстия при угле раскрытия конуса  $55^\circ$  (рис. 2.5,  $a$ , кадры 21, 22, рис. 2.5,  $b$ , кадр 19). Проникновение пламени через конфузор сопровождается с резким и громким звуком, при этом дверца безопасности открывается. Укажем, что распространение пламени через диффузор не сопровождается резким звуковым эффектом, дверца безопасности не открывается. На рис. 2.6 представлены иллюстрирующие сказанное выше зависимости акустической амплитуды от времени при проникновении пламени через препятствие в виде конфузора (рис. 2.6,  $a$ ) и диффузора (рис. 2.6,  $b$ ). Несколько видеокadres из рис. 2.5,  $a$  и рис. 2.5,  $b$  приведены на рис. 2.6; центр каждого видеокadres соответствует текущему времени. Из полученных выше результатов можно заключить, что натуральный эксперимент с конфузором с углом раскрытия менее  $83^\circ$  в большом



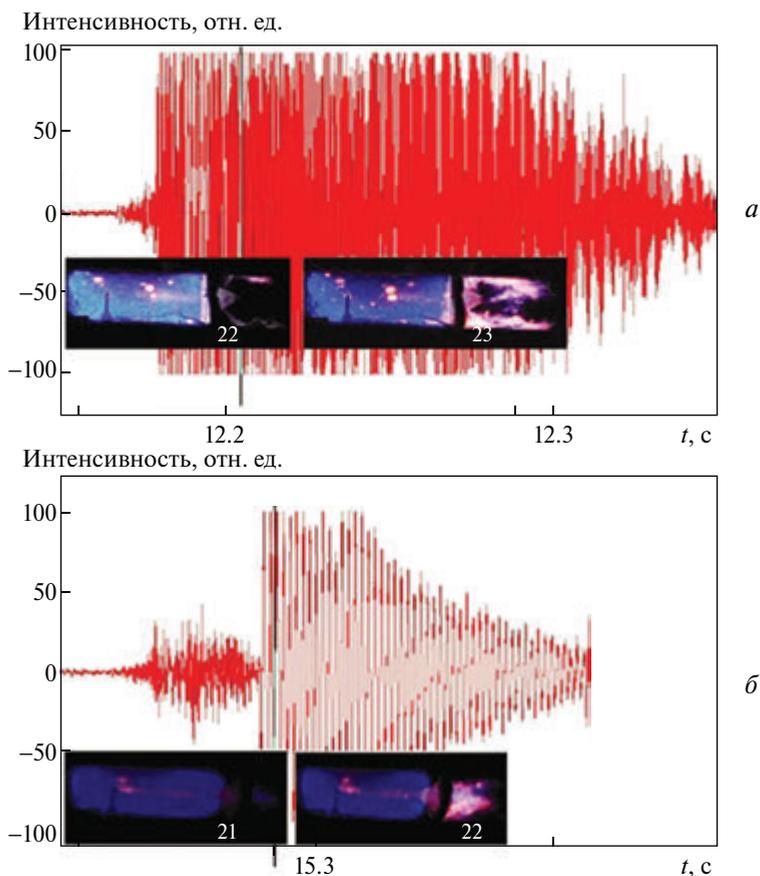
**Рис. 2.5.** Видеокadres скоростной киносъемки распространения фронта пламени через коническое препятствие с центральным отверстием и двумя отверстиями на образующих конуса:

*a* – конфузор (угол раскрытия конуса  $55^\circ$ );  
*б* – диффузор (угол раскрытия конуса  $55^\circ$ );  
*в* – конфузор (угол раскрытия конуса  $83^\circ$ );  
*г* – конфузор (угол раскрытия конуса  $83^\circ$ ); интерференционный фильтр 430 нм помещен перед видеокамерой;  
*д* – диффузор (угол раскрытия конуса  $83^\circ$ );  
*е* – диффузор (угол раскрытия конуса  $83^\circ$ ), интерференционный фильтр 430 нм помещен перед видеокамерой. Начальное давление 165 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру видеокadra после момента иницирования

масштабе при атмосферном давлении опасен для целостности установки и для жизни персонала, т.е. его проведение нецелесообразно.

С увеличением угла раскрытия пламя начинает проникать через центральное отверстие диффузора (рис. 2.5, *в*, кадры 19, 20). Отметим, что диаметры отверстий в коническом препятствии значительно меньше, чем минимальный диаметр проникновения пламени через плоское препятствие с единственным центральным отверстием (20 мм [13]). Поэтому при оценке пожарной безопасности помещения с несколькими проемами величину минимального размера единственного отверстия использовать не следует, поскольку при увеличении количества отверстий диаметр отверстия, достаточного для проникновения пламени, уменьшается.

Отметим также, что в случае плоского препятствия с тремя отверстиями (угол раскрытия, очевидно,  $180^\circ$ ) пламя проникает через каждое из этих трех отверстий. В нашем случае в конической полости возникают отраженные аку-

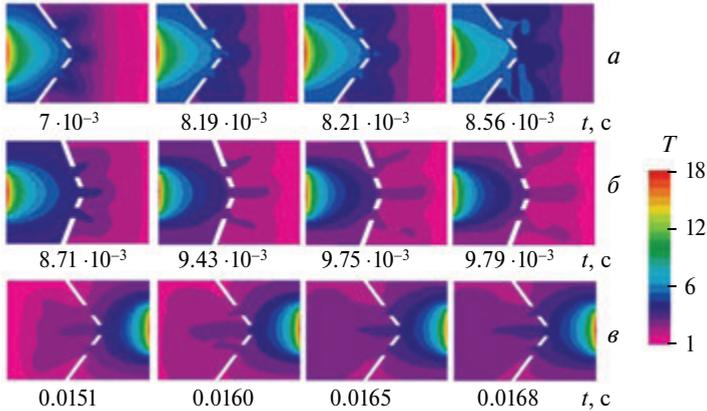


**Рис. 2.6.** Зависимости амплитуд акустических колебаний от времени при распространении пламени в газовой смеси при начальном давлении 165 Торр:  
*a* – конфузор, приведено несколько кадров из рис. 2.5, *a*, центр каждого кадра соответствует текущему времени;  
*б* – диффузор, приведено несколько кадров из рис. 2.5, *б*, центр каждого кадра соответствует текущему времени

стические волны, что сопровождается появлением застойных зон и взаимодействием этих волн с исходным фронтом горения, который сгенерировал эти волны; максимальное давление при этом регистрируется на некотором расстоянии от вершины конуса.

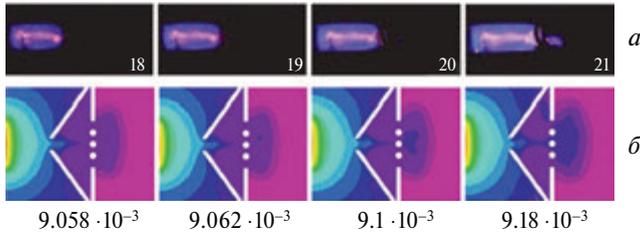
Укажем также, что с уменьшением угла раскрытия в конфузоре с центральным отверстием (угол раскрытия менее  $45^\circ$ ) пламя не проникает и через центральное отверстие, независимо от существования дополнительных отверстий на образующих конуса.

Для препятствий этого типа было также осуществлено численное моделирование с использованием уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха. Условие инициирования и граничные условия были приняты такими же, как и при анализе рассмотренной выше задачи о проникновении пламени через конус с центральным отверстием. Химическая

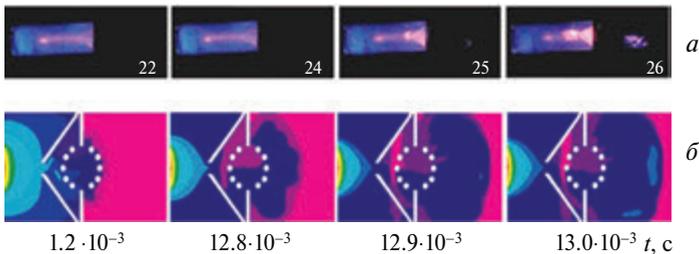


**Рис. 2.7.** Результаты численного расчета процесса проникновения пламени через препятствие конической формы:

*a* – изменение безразмерной температуры при проникновении пламени через конфузор, угол раскрытия  $100^\circ$ ;  
*б* – изменение безразмерной температуры при распространении пламени через конфузор, угол раскрытия  $150^\circ$ ;  
*в* – изменение безразмерной температуры при распространении пламени через диффузор, вводный угол раскрытия  $100^\circ$ . Шкала безразмерной температуры представлена справа



**Рис. 2.8.** *a* – Скоростная съемка распространения ФП через сложное препятствие, состоящее из конфузора 14 см в диаметре и плоской сетки с отверстием 4 см в диаметре смеси  $15.4\% \text{ ПГ} + 30.8\% \text{ O}_2 + 46\% \text{ CO}_2 + 7.8\% \text{ Кг}$  при начальном давлении 180 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования воспламенения;  
*б* – численное моделирование процесса распространения пламени через сложное препятствие



**Рис. 2.9.** *a* – Скоростная съемка процесса распространения ФП через сложное препятствие, состоящее из конфузора 14 см в диаметре и сеточной сферы 4 см в диаметре  $15.4\% \text{ смеси ПГ} + 30.8\% \text{ O}_2 + 46\% \text{ CO}_2 + 7.8\% \text{ Кг}$  при начальном давлении 180 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования;  
*б* – результаты вычисления процесса распространения пламени через сложное препятствие

реакция была представлена единственной реакцией Аррениуса первого порядка. Качественные результаты численного моделирования процесса проникновения пламени через коническое препятствие в виде конфузора и диффузора приведены на рис. 2.7. Как видно, результаты вычислений находятся в качественном согласии с экспериментами, приведенными на рис. 2.5; а именно пламя проникает через диффузор (рис. 2.7, в); пламя не проникает через центральное отверстие конфузора с углом раскрытия  $100^\circ$  (рис. 2.7, а). При большем угле раскрытия ( $150^\circ$ , рис. 2.7, б) пламя проникает через все три отверстия в конфузоре в качественном согласии с экспериментом (рис. 2.5). Отметим, что в случае плоского препятствия с тремя отверстиями (один из них – центральное, угол раскрытия –  $180^\circ$ ), пламя проникает через каждое из этих трех отверстий.

Очевидно, что качественное рассмотрение (например, единственная реакция вместо полного химического механизма, двумерное моделирование и т.д.) не позволяет получить точное значение угла раскрытия, при котором пламя начинает проникать через центральное отверстие конфузора.

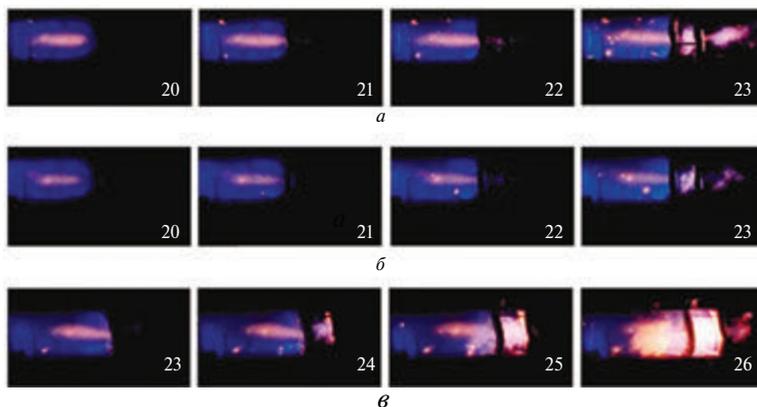
Кроме того, такое качественное отличие от процесса проникновения пламени через плоское препятствие с центральным отверстием указывает на значимую роль взаимодействия акустических колебаний реактора, содержащего коническую полость, с распространяющимся фронтом горения [13], даже в случае дозвукового пламени. Проведенное моделирование в малых объемах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двусторонним пламяпреградителем в трубе может служить система из двух конфузоров, воронки которых расположены на оси трубы по потоку газа и против него, поскольку аварийная ситуация может произойти до и после препятствия. Посередине могут располагаться отверстие или вентиль.

Последовательности кадров скоростной съемки распространения ФП в горючей смеси при начальном давлении 180 Торр через сложные препятствия А и В приведены на рис. 2.8, а и 2.9, а соответственно.

Как видно из рис. 2.8, а и 2.9, а, первый очаг воспламенения наблюдается на заметном расстоянии от поверхности препятствия, особенно в случае препятствия В. Также из рис. 2.8, а и 2.9, а следует, что величина «скачка пламени» (расстояние возникновения пламени позади препятствия) намного больше в присутствии сеточной сферы по сравнению с препятствием, содержащим плоскую сетку. Отметим, что в согласии с результатами, представленными на рис. 2.3, б (диффузор), пламя при наших условиях не проходит через сложное препятствие, содержащее конфузор вместо диффузора.

Как видно из рис. 2.10, воспламенение после этих комбинированных препятствий происходит в наших условиях уже в непосредственной близости от второго препятствия, первый очаг воспламенения наблюдается непосредственно у поверхности второго препятствия для всех трех комбинаций. Это означает, что величина «скачка пламени» преимущественно определяется характером комбинации препятствий, т.е. газодинамическими факторами.

Последовательности кадров скоростной съемки распространения ФП в горючей смеси при начальном давлении 180 Торр через сложные препятствия С, D и E приведены на рис. 2.10. Численное моделирование с использованием



**Рис. 2.10.** Скоростная съемка распространения ФП через комбинированные препятствия, состоящие из:

*a* – плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм (препятствие С);

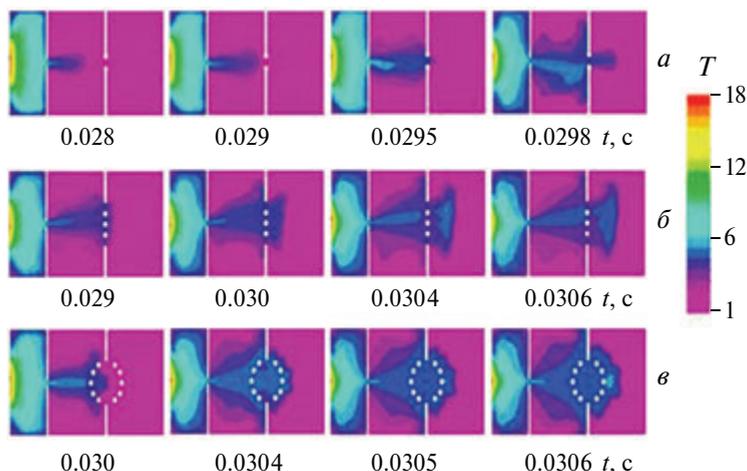
*б* – плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D);

*в* – плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 40 мм, в которое была вставлена сферическая сетка (препятствие E); Смесь 15.4% ПГ + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования

безразмерных уравнений Навье – Стокса для реагирующей сжимаемой среды в приближении малого числа Маха (см. главу 4, система (I)), 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 главах 3, 4.

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. 2.2, *з*, *д*, *е*. Как видно из рисунка, результаты расчета находятся в качественном согласии с экспериментальными данными, представленными на рис. 2.2, *а*, *б*. Проведенный расчет также позволяет качественно выявить как роль активных центров горения (рис. 2.2, *з*) так и тепловых потерь (рис. 2.2, *е*) при проникновении пламени через препятствие. В условиях проникновения фронта пламени через отверстие (рис. 2.2, *д*) для единственной реакции первого порядка, подчиняющейся закону Аррениуса, учет или тепловых потерь (ширина канала на рис. 2.2, *е* равна 0.6 от ширины канала на рис. 2.2, *д*) или простейшего цепного механизма (вместо одной реакции) приводит к возникновению предела проникновения пламени через



**Рис. 2.11.** Результаты численного моделирования процесса распространения пламени через сложное препятствие:

*a* – препятствие С;

*б* – препятствие D;

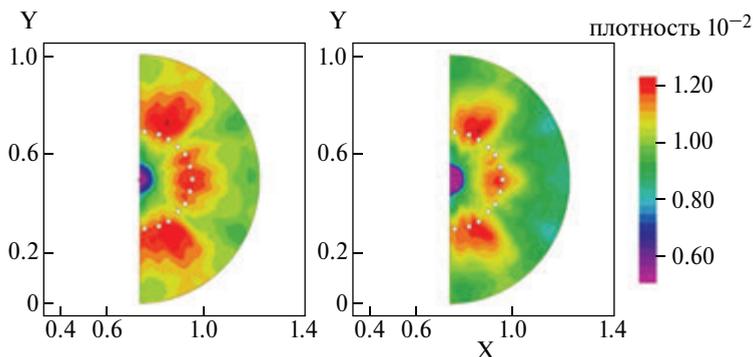
*в* – препятствие E. Шкала безразмерной температуры  $T$  представлена справа

отверстие. В этом последнем случае потери обеспечиваются учетом обрыва активных центров цепей  $n_{\text{стенка}} = 0$ . Отметим, что на рис. 2.2, *з*, *д*, *е* все другие параметры при расчете те же самые.

Результаты численного моделирования проникновения пламени через коническую воронку представлены на рис. 2.3, *в–е*. Как видно из рисунка, результаты моделирования находятся в качественном согласии с результатами эксперимента, приведенными на рис. 2.3, *а, б*. Действительно, в согласии с опытом пламя проникает через воронку со стороны ее носика (рис. 2.3, *а, е*), а при распространении пламени со стороны раструба воронки проникновение пламени не наблюдается (рис. 2.3, *б, в, з*), 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. Таким образом, численный эксперимент показывает, что при более широком отверстии воронки пламя не проникает через препятствие со стороны раструба воронки, т.е. существует критический диаметр отверстия.

Особенности проникновения ФП через сложные препятствия также качественно совпадают с экспериментом. В качественном согласии с рис. 2.8, *а*; 2.9, *а* в присутствии сеточной сферы как препятствия длина «скачка пламени» намного больше сравнению с плоской сеткой (рис. 2.8, *б*; 2.9, *б*). Поэтому (даже учитывая качественный характер расчетов и весьма формальное моделирование сеточной сферы) нам удалось проиллюстрировать главные особенности распространения ФП через сложные препятствия. То же относится и к особенностям проникновения пламени через комбинированные препятствия С, D и E (рис. 2.8–2.11).

Остановимся в заключение параграфа на возможностях анализа на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха. На рис. 3.2.П, *б*



**Рис. 2.12.** Возникновение потоков газа в районе кругового сеточного препятствия после инициированного воспламенения в последовательные моменты времени через 0.05 с (слева направо). Расчет на основе уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении

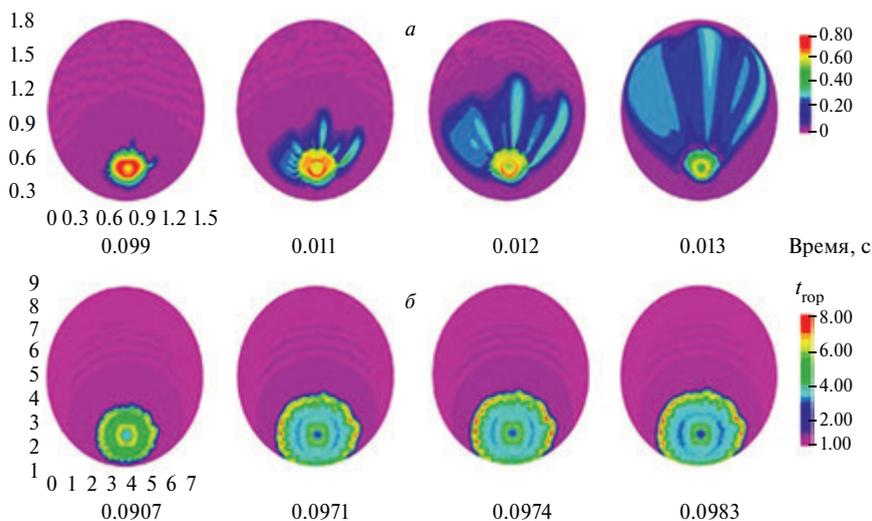
главы 4 экспериментально продемонстрировано появление потоков горячего светящегося газа из объема, ограниченного сферическим сеточным препятствием, которое возникает после достижения пламенем стенок реактора. Представляло интерес установить, возможно ли интерпретировать это явление с использованием акустического приближения уравнений Навье – Стокса (главы 3, 4). 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 левом сегменте канала при  $y = 0.5$ ; в канале было сеточное препятствие (рис. 2.12). Граничные условия (включая отверстие) были  $C_\xi = 0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $p_\xi = 0$ ,  $n_\xi = 0$  на стенке реактора и  $n = 0$  на поверхности сетки, где  $\xi$  – безразмерная координата  $(x, y)$ , а также условие конвективного теплообмена  $T_t = T - T_0$ . Химическая реакция была представлена простейшим цепным механизмом (глава 4).

Из результатов расчета, представленных на рис. 2.12, видно, что в районе сеточного препятствия действительно наблюдаются флуктуации плотности. Физическая интерпретация этого явления требует дальнейших исследований.

Моделирование на основе уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволяет также проанализировать влияние масштаба на протекание процесса и установить возможность проявления масштабных эффектов, о которых шла речь в главах 3, 4.

В этом параграфе приведены экспериментальные данные, которые могут являться аргументом в пользу отсутствия масштабного эффекта при возникновении гидродинамической неустойчивости. Отметим предварительно, что процессы сгорания в больших объемах вызывают большой интерес в последние десятилетия. Тесты в больших объемах проводят, чтобы характеризовать особенности взрыва и детонации смесей водорода с воздухом и водорода с кислородом. В большинстве существующих экспериментов для этих типов взрывов используют преимущественно ударные трубы. Небольшая часть этих ра-



**Рис. 2.13.** Расчет проникновения пламени через сеточное препятствие, масштаб модели: *a* – в 5 раз меньше, чем модели; *б* – на панели *a* приведено распространение фронта по концентрации исходного вещества

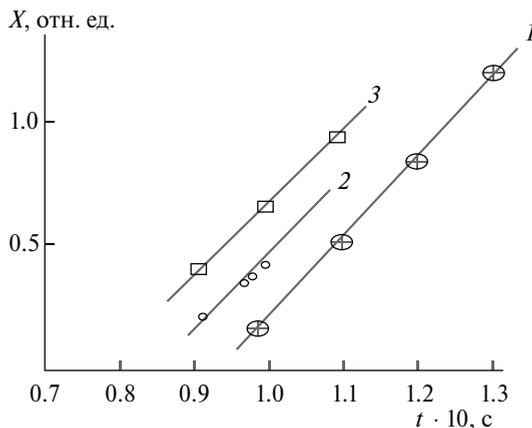
бот посвящена экспериментам в сферической геометрии [33–36]. При этом из существующей литературы можно прийти к заключению, что моделирование и, соответственно, понимание воспламенения и горения в больших объемах в присутствии сеточных препятствий находятся все еще на начальной стадии. Это обусловлено, в частности, недостатком экспериментальных данных ввиду затратности и опасности создания крупномасштабных экспериментальных стендов.

Решение задачи выполняли методом конечных элементов [15]. Начальное условие составляло  $T = 10$  на круге, заключенном в круговое сеточное препятствие (рис. 2.13). Граничные условия были  $C_\xi = 0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $p_\xi = 0$ ,  $n_\xi = 0$  на стенке реактора и  $n = 0$  на поверхности сетки, где  $\xi$  – безразмерная координата  $(x, y)$ , а также условие конвективного теплообмена  $T_t = T - T_0$ . Химическая реакция была представлена единственной реакцией Аррениуса (главы 3, 4).

На рис. 2.14 приведены зависимости пути  $X$ , который проходит фронт пламени (оцениваемый по наибольшему значению координаты  $y$  на фронте температуры) после сеточного препятствия, от времени.

Из рис. 2.14 (зависимости 1 и 3) видно, что при условии  $n_\xi = 0$  на поверхности сетки (зависимость 3), т. е. сетка химически инертна, пламя начинает распространяться вне сетки раньше, чем при условии  $n = 0$  на поверхности сетки, то есть когда сетка химически активна т.е. обеспечивает эффективную гибель активных промежуточных продуктов горения (зависимость 1). Полученный результат находится в качественном согласии с экспериментальными зависимостями, приведенными на рис. 3.2 II, б главы 4.

Из рис. 2.14 также следует, что скорости распространения фронта горения с учетом масштабного коэффициента практически одинаковы. Это означает, что в рамках уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды



**Рис. 2.14.** Зависимости пути  $X$ , который проходит фронт пламени (оцениваемый по наибольшему значению координаты  $y$  на фронте температуры) после сеточного препятствия, от времени: 1 – рис. 2.13,  $a$ ; 2 – рис. 2.13,  $b$ , все значения  $X$  поделены на масштабный коэффициент 5; 3 – рис. 2.13,  $a$ , но  $n_{\xi} = 0$  на поверхности сетки

с одной реакцией в виде Аррениуса не следует ожидать проявления масштабных эффектов.

Обратим внимание на то, что для описания количественных закономерностей проникновения фронта пламени через одиночное отверстие необходим анализ трехмерной модели. В то же время результаты двухмерного моделирования качественно согласуются с экспериментально наблюдаемыми закономерностями.

Резюмируем коротко результаты, полученные в настоящем параграфе. Экспериментально показано, что ниже предела проникновения пламени разбавленной смеси метана с кислородом через плоское препятствие с одиночным отверстием пламя не проникает через конфузор, но проникает через диффузор. 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. Кроме того, проведенное моделирование в малых объемах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двусторонним пламяпреградителем в трубе может служить система из двух конфузоров, воронки которых расположены на оси трубы по потоку газа и против него, поскольку аварийная ситуация может произойти до и после препятствия. Посредине могут располагаться отверстие или вентиль.

Отметим, что результаты, полученные при визуализации проникновения пламени через препятствия различной формы, важны для решения проблем взрывобезопасности в объемах со сложной геометрией.

### § 3. Факторы, определяющие длину скачка пламени после проникновения через малое отверстие

Одной из самых старых нерешенных проблем механики жидкости является теоретическое описание возникновения и роста возмущений в ламинарном потоке, которые приводят к турбулентному течению. Это – чрезвычайно сложный процесс, который в настоящее время не полностью понят. Несмотря на множество систематических экспериментальных и теоретических исследований, причина нарушения ламинарности потока газа и появления турбулентности, например, в присутствии препятствий в круглых трубах, остается не до конца ясной [37, 38].

В случае воспламенения после возникновения аварийной ситуации в газовой инфраструктуре в промышленном или гражданском объекте рост давления из-за ускорения пламени вследствие турбулизации фронта горения может подвзвергнуть опасности целостность здания и жизнь персонала [2, 8, 28, 39].

Хотя основные особенности ускорения пламени были исследованы различными авторами [6, 7, 9, 40], массив достоверных экспериментальных данных, полученных высокоразрешающими методами измерения, определяющими такие переменные процесса как плотность, температура, скорость, и концентрация активных частиц, к настоящему времени все еще сравнительно мал. Это, в частности, связано с тем, что необходимое разрешение во времени и пространстве не может быть легко достигнуто. Только в настоящее время применение безынерционных оптических методов получило широкое распространение для исследования быстрых переходных процессов [2].

Отметим, что в [9, 40] исследование горения бедных смесей водорода с водородом было выполнено в цилиндрической трубе, разделенной препятствием с малым отверстием в центре. Исследования показали, что затухание водородного пламени при распространении через малое отверстие может происходить при концентрациях намного выше, чем концентрационный предел воспламеняемости смеси. Кроме того, было экспериментально показано [14], что акустический резонатор (резонатор Гельмгольца), соединенный с цилиндрическим реактором, может обеспечить значительное ускорение пламени при инициированном воспламенении бедной (13%-й) смеси водорода с кислородом вблизи предела детонации. Эти данные важны как для решения проблем взрывобезопасности, так и для разработки расчетных методов для моделирования и установления причин описанных выше несчастных случаев.

Выше было показано, что воспламенение разбавленной стехиометрической метано-кислородной смеси (полное давление до 200 Торр) после одиного препятствия с малым круглым отверстием наблюдается на некотором расстоянии после препятствия, а не сразу после него; сеточная сфера как препятствие приводит к росту величины «скачка» пламени через препятствие по сравнению с круглым отверстием. Симметрия описанных препятствий позволила применить для качественных расчетов 2D-моделирование, однако моделирование проникновения пламени через прямоугольные отверстия предполагает 3D-анализ. С этой целью необходимо получить достоверные экспериментальные данные о проникновении фронта пламени (ФП) через узкое прямоугольное отверстие.

В [12, 41] показано, что активные центры горения метана и водорода, которые определяют распространение пламени, имеют различную химическую природу, а именно, скорость гибели активных промежуточных центров горения на поверхности препятствия вносит существенный вклад при проникновении ФП через препятствие в случае смесей воздуха и природного газа, и несущественна при распространении водородного пламени.

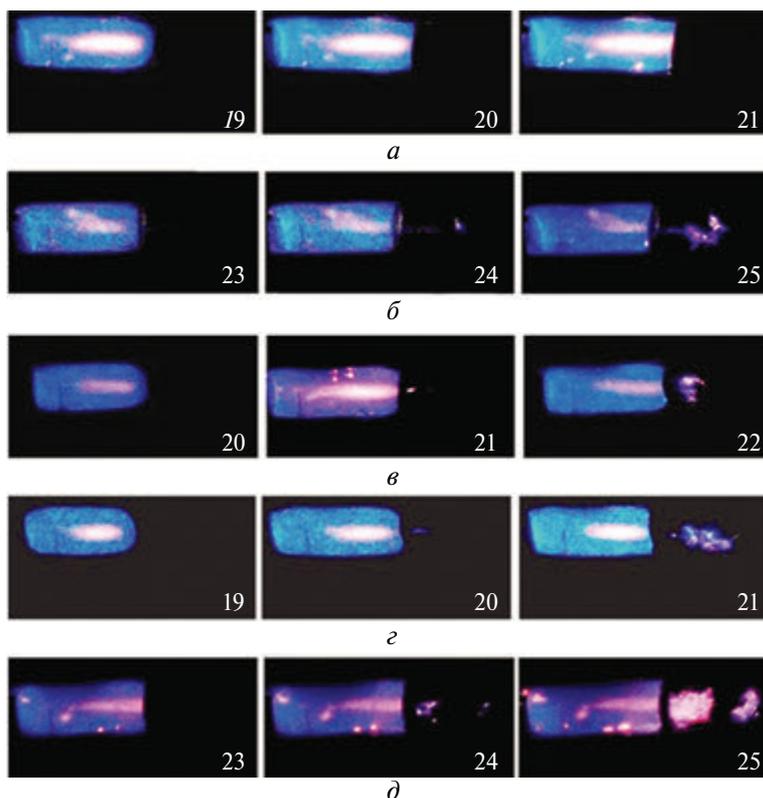
Ниже представлены результаты экспериментов по распространению пламени через препятствия с отверстиями сферической и прямоугольной формы, размещенными в цилиндрическом канале. Цель настоящего параграфа состояла в том, чтобы установить особенности проникновения ФП через прямоугольные отверстия по сравнению с круглыми с использованием цветной скоростной киносъемки пламени и визуализации газового потока при освещении мелкого инертного порошка в потоке плоским лазерным пучком. В параграфе исследовано явление ускорения первоначально медленного пламени разбавленных инертными добавками стехиометрических смесей метан – воздух одиночными препятствиями различной геометрической формы.

Распространение пламени в стехиометрических смесях метана с кислородом, разбавленных  $\text{CO}_2$  и  $\text{Kr}$  при начальных давлениях в диапазоне 100–200 Торр и температуре 298 К было исследовано в откачиваемом горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе 70 см в длину и 14 см в диаметре. Реактор был зафиксирован в двух шлюзах из нержавеющей стали, снабженных отверстиями для откачки газа и шлюза безопасности, который открывался наружу, когда полное давление в реакторе превышало 1 атм [13]. Пара электродов искрового разряда была расположена у левого торца реактора (рис. 3.1).

Тонкие препятствия диаметром 14 см с прямоугольными отверстиями (7 и 10 мм шириной и 65 мм длиной) и сферическими диаметром 20 и 25 мм помещали вертикально в центре реактора. В отдельных экспериментах прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной было закрыто железной сеткой с ячейками размером 0.5 мм (диаметр проволоки 0.25 мм). Возможности регистрации газового потока обеспечивали путем освещения плоским лазерным пучком ультрадисперсных частиц  $\text{MgCO}_3$ , уносимых с полки (14) потоком газа при распространении пламени слева направо (рис. 3.1). Горючая смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Kr}$ ) составлялась предварительно;  $\text{CO}_2$  добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и тем самым повысить качество съемки;  $\text{Kr}$  добавляли, чтобы уменьшить порог разряда. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем искровым разрядом ( $J = 1.5$  Дж) инициировали пробег пламени. Регистрацию динамики воспламенения и распространения ФП осуществляли сбоку реактора (рис. 3.1) цветной скоростной цифровой видеокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600  $\text{с}^{-1}$ ) [13, 14]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, а затем проводили его цифровую обработку [32]. В экспериментах использовали реактивы марки «хч».

Последовательности видеокадров проникновения пламени горючей смеси через круглые и прямоугольные отверстия приведены на рис. 3.2.

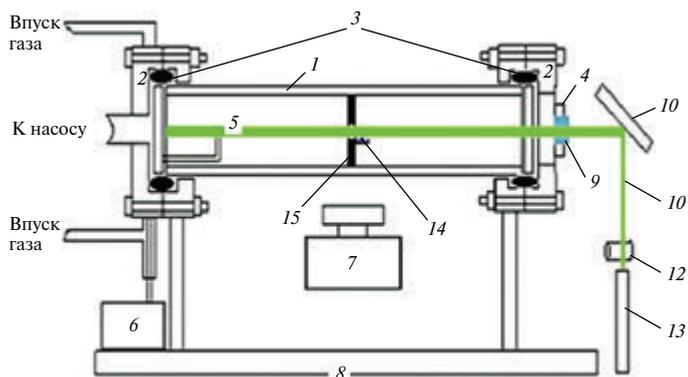
На рис. 3.2, *a* представлены последовательности видеокадров распространения пламени через прямоугольное отверстие шириной 7 мм. Как видно из рисунка, ФП не проникает через препятствие, что указывает на существование



**Рис. 3.1.** *a* – скоростная съемка распространения ФП через прямоугольное отверстие 7 мм шириной и 65 мм длиной;  
*б* – скоростная съемка распространения ФП через круглое отверстие 25 мм в диаметре;  
*в* – скоростная съемка распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена вертикально);  
*z* – скоростная съемка распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена горизонтально);  
*д* – скоростная съемка распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной, закрытое сеткой (щель размещена вертикально). Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после искрового инициирования воспламенения (частота кадров  $600 \text{ с}^{-1}$ )

предела проникновения пламени по ширине щели, поскольку ФП проникает через щель шириной 10 мм (рис. 3.2, *в*). Воспламенение после прохождения ФП через препятствие происходит не сразу после препятствия; первый очаг воспламенения наблюдается в непосредственной близости от поверхности препятствия в отличие от проникновения ФП через круглое отверстие (рис. 3.2, *б*), см. также [13], когда наблюдается заметный «скачок пламени» после препятствия («скачком пламени» мы называем расстояние, на котором возникает фронт пламени позади препятствия, см. предыдущий параграф). Как видно из рис. 3.2, *д* (кадры 24, 25), в присутствии сетки на прямоугольном препятствии шириной 10 мм и длиной 65 мм наблюдается второй «скачок пламени»,

Отметим, что экспериментально наблюдается накопление свободных радикалов позади препятствия [7–9]. Смещение этих радикалов с непрореагиро-



**Рис. 3.2.** Экспериментальная установка: (1) кварцевый реактор 14 см в диаметре и длиной 70 см, (2) шлюз из нержавеющей стали, (3) прокладка из витона, (4) дверца из нержавеющей стали, (5) электроды искрового зажигания, (6) источник питания, (7) скоростная видеокамера, (8) рельс, (9) оптическое окно, (10) поворотное зеркало, (11) плоский лазерный пучок, (12) короткофокусная линза, (13) полупроводниковый лазер (534 нм), (14) резервуар с ультрадисперсным порошком  $MgCO_3$ , (15) препятствие с отверстием. Датчик давления размещен на дверце (4)

вавшим газом, очевидно, повышает взрывоопасность смеси. Это указывает на необходимость учета основных особенностей цепного механизма горения при 3D численном моделировании, как это было сделано в ходе анализа двухмерной задачи в [13].

Результаты регистрации газового потока с помощью освещения выдуваемых потоком газа из резервуара 14 (рис. 3.1) частиц  $MgCO_3$  плоским лазерным пучком после круглых и прямоугольных отверстий, представлены на рис. 3.3.

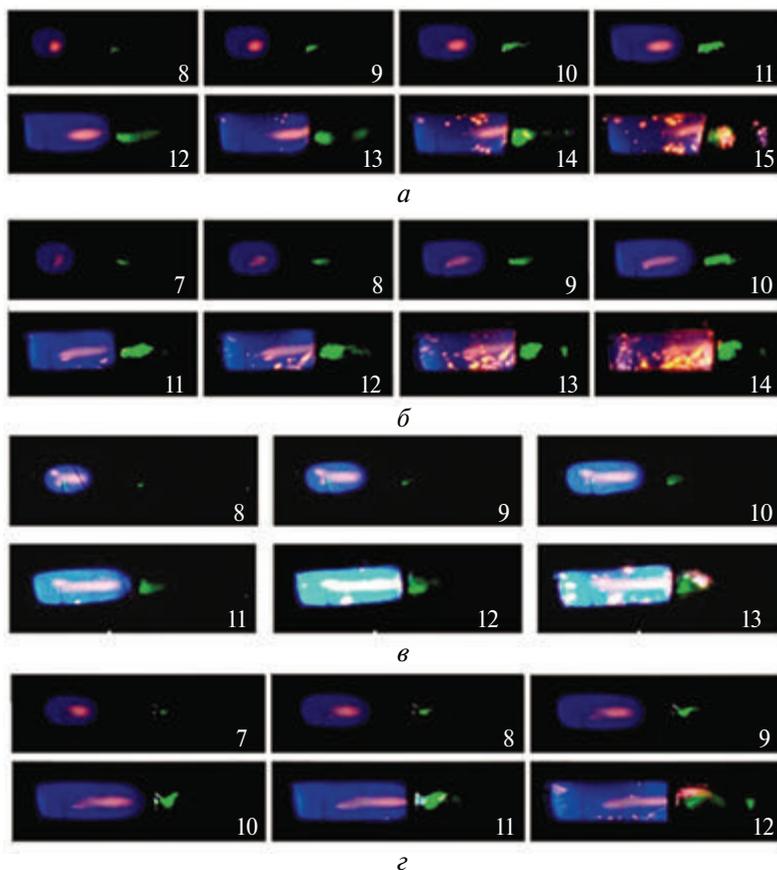
Как видно из рис. 3.3, *а, б, г*, плотность потока после препятствия имеет два максимума: первый максимум около препятствия, второй максимум наблюдается заметно дальше от поверхности препятствия. Видно, что расстояние возникновения второго максимума плотности коррелирует с расстоянием возникновения «скачка пламени» через соответствующее препятствие.

Результаты киносъемки потока газа через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и длиной 65 мм и через то же отверстие, но закрытое металлической сеткой, приведены на рис. 3.3, *в* и *д* соответственно.

Так же как и в случае проникновения ФП через круглое отверстие, плотность потока после препятствия показывает два максимума: первый максимум около препятствия, второй максимум наблюдается заметно дальше от поверхности препятствия (рис. 3.3, *в*, кадр 12; *г*, кадры 11, 12).

Как видно, в присутствии сетки второй «скачок пламени» наблюдается на большем расстоянии. Следовательно, корреляция между положением второго максимума плотности и величиной «скачка пламени» также существует, т.е. в присутствии сетки пламя возникает на большем расстоянии как после круглого, так и после прямоугольного отверстий по сравнению с величиной «скачка пламени» через отверстие без сетки.

Чтобы выявить основные факторы, влияющие на длину «скачка пламени» при проникновении ФП через малые отверстия, сравним особенности



**Рис. 3.3.** Скоростная киносъемка с визуализацией газового потока:  
*a* – распространения ФП через круглое отверстие 25 мм в диаметре;  
*б* – распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена вертикально);  
*в* – распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена горизонтально);  
*г* – распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной, закрытое сеткой (щель размещена горизонтально). Начальное давление 170 Торр. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после искрового инициирования воспламенения (частота кадров – 300 с<sup>-1</sup>)

проникновения ФП через круглые и прямоугольные отверстия. Из рис. 3.3 видно, что задолго до контакта ФП с препятствием мелкие частицы, освещенные лазерным пучком, уже начинают перемещаться (рис. 3.3, *a*, кадр 8; *б*, кадр 7; *в*, кадр 8; *г*, кадр 7), т.е. в газе позади препятствия формируется первоначально невозмущенная затопленная струя (рис. 3.3, *в*, кадры 8–10; *г*, кадры 7–9).

После контакта ФП с препятствием первичные очаги воспламенения (локальные объемы, содержащие газ, нагретый до температуры горения, и активные центры горения [7–9]) возникают в этой затопленной струе.

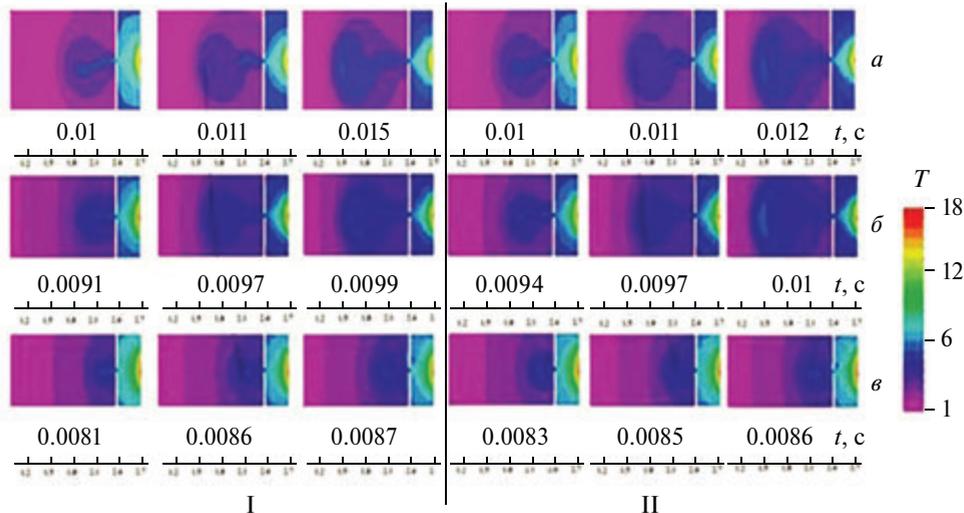
Можно предположить, что первичные очаги движутся в затопленной струе в течение периода задержки (периода индукции) воспламенения, и затем происходит воспламенение. Сказанное, однако, не согласуется с [9], где утверждается, что при прохождении фронтом пламени отверстия, высокая степень турбулентности потока приводит к подавлению пламени позади отверстия на участке до возникновения горения.

Оценим приблизительно время  $t$  движения первичного очага в затопленной струе в приближении несжимаемой среды [42]. Для осевой составляющей скорости  $v_L$  в плоскопараллельном потоке  $v_L/v_0 = 1.2/\sqrt{(0.1x/L - 0.41)}$ ; в осесимметричном потоке  $v_L/v_0 = 0.96/(0.07x/R - 0.29)$ . Здесь  $v_0$  – скорость пламени в момент контакта ФП с препятствием,  $x$  – координата,  $L$  – ширина прямоугольной щели,  $R$  – радиус круглого отверстия, численные значения – эмпирические параметры из [42]. Тогда  $t_L = \int_{0.41}^x dx/(v_L/v_0)$  и, соответственно, отношение

$t_R/t_L$  [42] для одинаковых значений верхнего предела интегрирования  $x = 10$  составляет  $\sim 4$ ; для  $x = 3$  это отношение составляет  $\sim 2$ . Это означает, что в случае плоскопараллельного потока первичный очаг перемещается на расстояние  $x$  за время, которое намного меньше, чем в случае осесимметричного потока. Поэтому за время периода задержки воспламенения первичный очаг переместится дальше от препятствия, чем в случае осесимметричного потока. С другой стороны, эксперимент показывает (ср. рис. 3.2, б и в), что воспламенение происходит раньше в случае проникновения ФП через прямоугольное отверстие, а не круглое. Это означает, что если бы «скачок пламени» определялся периодом задержки воспламенения, то длина «скачка пламени» была бы меньшей для круглого отверстия, что противоречит эксперименту.

Другое объяснение может быть следующим. Леманов и др. в [43] определили координату ламинарно-турбулентного перехода в затопленной струе для различных значений числа Рейнольдса посредством визуализации и анемометрических измерений. Они показали, что длина ламинарного участка в плоском потоке значительно меньше (в 2–5 раз), чем в осесимметричном. Это дает основание предположить, что величина «скачка пламени» в затопленной струе, сформированной после отверстия, определяется временем возникновения перехода от ламинарного течения к турбулентному, а не временем задержки воспламенения горючей смеси.

Относительно слабое влияние скорости реакции горения на величину скачка пламени – другая причина в пользу приведенного выше объяснения. Приблизительно был оценен сравнительный вклад газодинамических и химических факторов на величину скачка пламени с помощью численного моделирования на основе анализа уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха. Эти уравнения были предложены в [15–19] и они описывают распространение пламени в двумерном канале. Решение этих уравнений показало качественное согласие расчетов с экспериментами [13, 26]. Анализировали проникновение пламени через осесимметричное препятствие в трех каналах различной ширины. Решение системы уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде в акустическом приближении осуществляли методом конечных элементов с использованием пакета



**Рис. 3.4.** Результаты расчета процесса распространения пламени через отверстие,  $a$ ,  $b$ ,  $v$  – различные значения ширины канала (1, 0.8, 0.6 в безразмерных единицах соответственно). I – Изменение безразмерной температуры распространения пламени через отверстие для  $n_{\xi} = 0$ ; II – изменение безразмерной температуры распространения пламени через отверстие для  $n = 0$ . Шкала безразмерной температуры  $T$  представлена справа

(FlexPDE 6.08, 1996–2008 Inc. [24]). Использовался простейший цепной механизм [16, 23], см. также главу 4.

Результаты численного моделирования проникновения пламени через отверстие приведены на рис. 3.4. Граничные условия (включая отверстие) были  $C_{\xi} = 0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $p_{\xi} = 0$ ,  $n_{\xi} = 0$  (рис. 3.4, I)  $n = 0$  (рис. 3.4 II), и условие конвективного теплообмена  $T_t = T - T_0$  где  $\xi$  – безразмерная координата ( $x$ ,  $y$ ). Условием инициирования воспламенения являлось  $T = 10$  на правой границе канала; в канале находилось вертикально расположенное препятствие с осесимметричным отверстием.

Как видно из расчетов, результаты вычислений для  $n_{\xi} = 0$  (расчет приведен на рис. 3.4, I) и  $n = 0$  (расчет приведен на рис. 3.4, II) показывают, что чем меньше ширина канала, тем короче «скачок пламени».

Кроме того, в случае  $n = 0$  (рис. 3.4, II) гибель активных центров горения происходит при каждом соударении промежуточной частицы со стенкой (так называемая диффузионная область обрыва цепей [22]), т.е. скорость гибели активных центров выше, чем для случая  $n_{\xi} = 0$  (так называемая кинетическая область обрыва цепей [22], рис. 3.4, I), следовательно, величина периода задержки воспламенения для  $n = 0$  должна быть больше, чем для  $n_{\xi} = 0$  [22], и величина «скачка пламени» должна быть соответственно больше для  $n = 0$ ; это противоречит вычислениям. С другой стороны, экспериментальные данные [44] демонстрируют увеличение времени возникновения ламинарно-турбулентного перехода в трубах при увеличении диаметра трубы. Как следует из рис. 3.4, результаты численного эксперимента согласуются именно с экспериментальными данными [44], что также свидетельствует в пользу основного вклада газодинамических факторов в величину «скачка пламени».

#### § 4. Спектральные особенности излучения метано-кислородных пламен в условиях проникновения через препятствия. Возможности метода 4D-спектроскопии

Из приведенных выше последовательностей кадров видеосъемки (см. рис. 1.4, *a*, кадр 37, а также результаты работ [12, 45–47]) видно, что после инициирования воспламенения искровым разрядом у левого торца трубы «голубой» ФП распространяется слева направо и достигает препятствия, затем возникает вторичный «желтый» ФП. Это означает, что степень превращения в «голубом» ФП и активные промежуточные продукты горения метана после прохождения пламенем препятствия инициируют распространение «желтого» ФП.

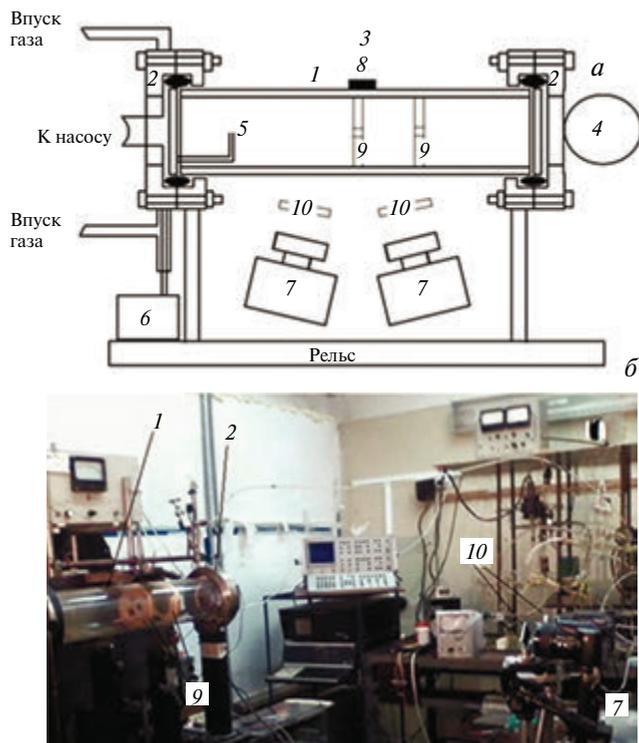
Полученные результаты коррелируют с результатами [47], где показано, что ФП в смеси углеводород – воздух в нагретом цилиндрическом реакторе всегда желтого цвета («горячее» пламя, рис. 1, *б* [47]), хотя пламя при начальной комнатной температуре в той же самой смеси и в том же самом реакторе синего цвета («холодное» пламя, рис. 1, *a*, *б* [47]). Отметим, что голубой цвет пламени обусловлен излучением радикалов СН (431 нм) и, возможно, СН<sub>2</sub>O (470 нм), желтый цвет горячего пламени вызван излучением возбужденных атомов Na или недостатком окислителя, т.е. образованием сажи [12]. Считается [22], что в «голубом», «холодном» пламени реализуется блок реакций окисления углеводорода до СО, а в «желтом», «горячем» пламени реализуется следующий блок реакций окисления СО до СО<sub>2</sub>.

Это означает, что в экспериментах по прохождению пламен через препятствия реализуется возможность разделить в пространстве эти два макрокинетических процесса.

В экспериментах использовали сложные препятствия, описанные в § 2 и состоявшие из плоского препятствия диаметром 14 см (диаметр реактора) с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм (препятствие С § 2 данной главы) или второго плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D § 2 данной главы). Второе препятствие располагали на расстоянии величины «скачка пламени» после плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм. Это расстояние по опытным данным составляло 12 см.

В описанных в этом параграфе экспериментах наряду со скоростной киносъемкой регистрацию процесса горения проводили методом 4D-спектроскопии (регистрируются 1 – время, 2 – длина волны, 3 – интенсивность спектра на данной длине волны, 4 – координата излучающего фрагмента источника света) через боковую поверхность кварцевого реактора рис. 4.1).

В описываемых в этом параграфе экспериментах проводили также видеосъемку горения одной цветной скоростной видеокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300–1200 с<sup>-1</sup>) одновременно с регистрацией гиперспектрометрами, или одновременно двумя кинокамерами Casio Exilim F1 Pro с боковой стороны реактора, как описано выше (полученные видеофайлы записывались в память компьютера и затем проводилась их покадровая обработка) (рис. 4.2).

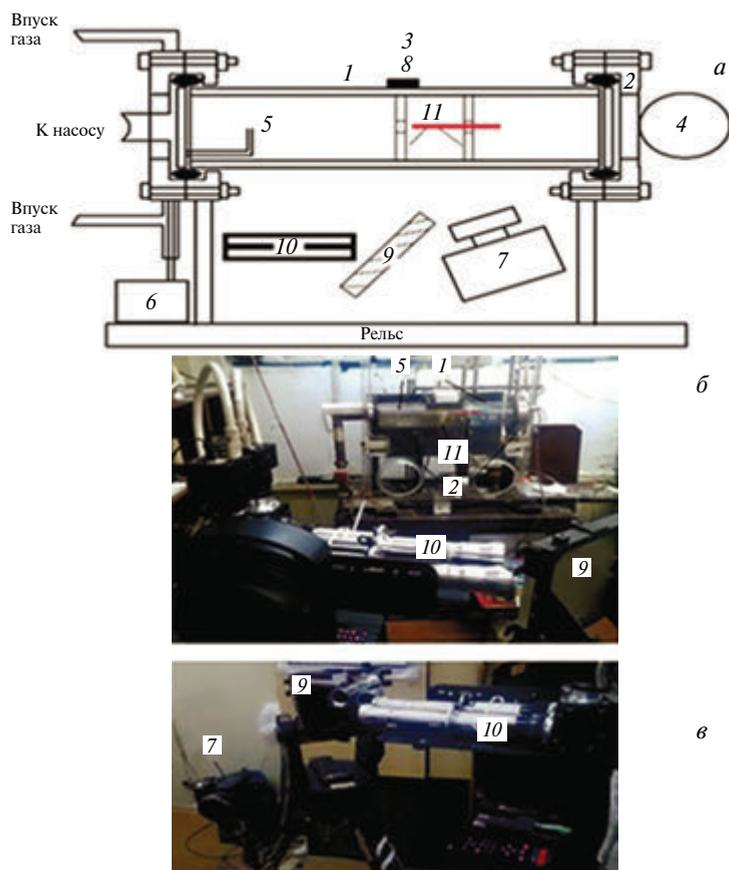


**Рис. 4.1.** Использование гиперспектрометров для изучения пламен: *a* – (1) кварцевый реактор, (2) шлюзы из нержавеющей стали, (3) силиконовая прокладка, (4) дверца безопасности, (5) электроды искрового зажигания, (6) блок питания, (7) скоростная кинокамера, (8) микрофон, (9) поворотное зеркало, (10) блок гиперспектрометров, (11) препятствия, *б* и *в* – фотографии установки. На рис. *a* и *б* красным цветом обозначена линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм

Конструкция и схема использования гиперспектрометра ВИД-ИКЗ (типа *push broom*) [45, 46] и его модифицированного варианта подробно описаны в главах 2 и 4. Характеристики гиперспектрометров приведены в табл. 1 главы 2. Внешний вид обоих приборов, установленных на поворотном устройстве, приведен на рис. 4.1, *б*, а конструкция (одинаковая для обоих приборов) приведена в главе 2.

На рис. 4.3, *a*, *б* приведен спектр (*a*) и временная развертка спектра метано-кислородного пламени (*б*). Полосы в области 600 нм наблюдали в водородном пламени в [48]. В табл. 1 главы 3 приведено отнесение полос рис. 4.3 к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода и углеводородов.

Спектр, приведенный на рис. 4.3, согласуется с литературными данными [22] и содержит полосы СН ( $A^1\Delta-X^2\Pi$ ) в области 431 нм,  $C_2$  ( $A^3P_g-X^3P_u$ ) (переходы 1–0, 0–0, 0–1) в области 470–570 нм [48] и полосы излучения паров воды (например, (1, 2, 0), (3, 0, 0) [49]). Отметим, что полосы СН и  $C_2$  относятся к вкладу зоны интенсивного химического превращения (зоны ФП) [22] в суммарный спектр, а полосы излучения паров воды – к области излучения продуктов реакции горения.



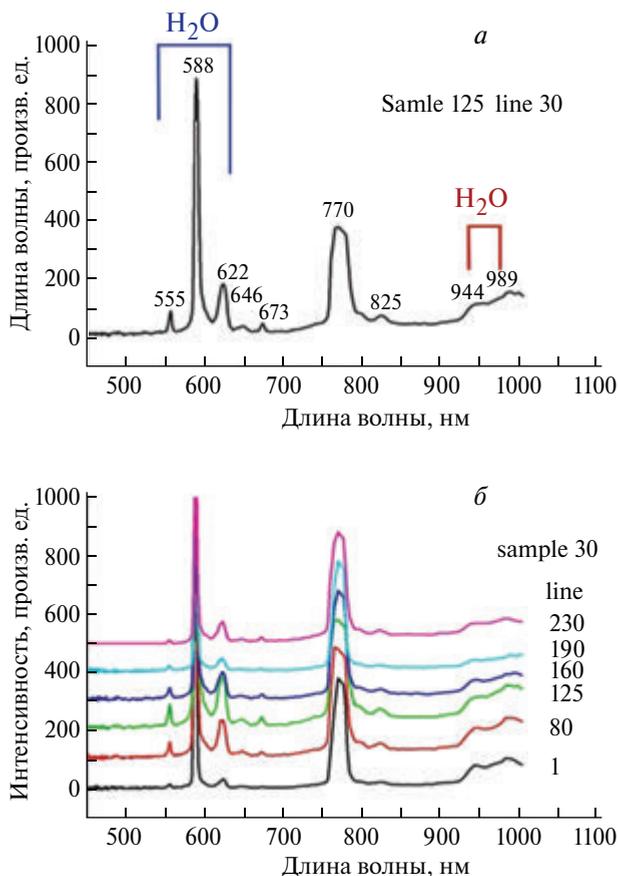
**Рис. 4.2.** Экспериментальная установка:

*a* – (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, (9) препятствие, (10) интерференционный светофильтр;

*б*) и *в*) – фотографии установки. На Рис. *a*) и *б*) красным цветом обозначена линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм.

Таким образом, особенности спектра пламени в видимой области, а именно система излучательных полос воды в области 570–650 нм, наряду с дублетом атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущих всем горячим пламенам [22] связаны в данном случае с излучением из области, заполненной продуктами горения.

Из рис. 4.3, *б* видно, что интенсивности всех спектральных линий от спектра с координатой  $x = 234$  к спектру с координатой  $x = 1$  изменяются симбатно: не возникает ситуации, когда интенсивность полос в одной области спектра по пространству увеличивается, а в другой области спектра уменьшается. Это связано с тем, что наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции или возникают в зоне продуктов реакции (Na, K). Таким образом, методом 4D-спектроскопии установлено, что после препятствия (см. рис. 4.1) реализуется высокотемпературный механизм горения метана, сопровождающийся возбуждением атомных линий щелочных металлов.



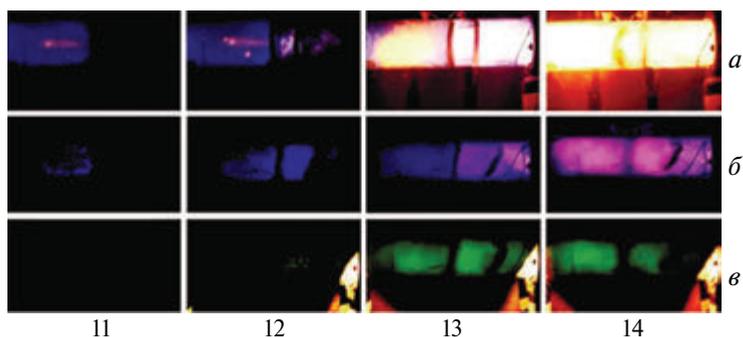
**Рис. 4.3.** Спектры излучения пламени смеси 15.4% ПГ + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг после первого препятствия при начальном давлении 180 Торр.

*a* –  $x = 125, y = 30$ ;

*b* –  $x = 30, y = 80, 125, 160, 190, 230$ . Скорость регистрации 300 спектров/с

Установление закономерностей образования промежуточных частиц в низкотемпературной области горения (до препятствия), осуществляли также с использованием двух быстродействующих кинокамер Casio Exilim F1 Pro, снабженными интерференционными светофильтрами (рис. 4.2, *a*, *б*). Это позволило не только значительно увеличить чувствительность измерительной аппаратуры, но и выявить пространственные особенности образования промежуточных частиц горения.

Использовали одновременно два интерференционных светофильтра 435 нм СН ( $A^1 \Delta - X^2 \Pi$ ) (пропускание на максимуме  $40\% \pm 16$  нм) и 520 нм С<sub>2</sub> ( $A^3 P_g - X^3 P_u$ ) (переход 0–0) (пропускание на максимуме  $40\% \pm 15$  нм), чтобы установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц СН и С<sub>2</sub>. Также использовали комбинации стеклянных светофильтров для 435 нм (пропускание на максимуме  $70\% \pm 35$  нм), 520 нм (пропускание на максимуме  $35\% \pm 60$  нм) и 590 нм для линии атомов Na (пропускание на максимуме  $70\% \pm 25$  нм), чтобы установить особенности воз-



**Рис. 4.4.** Скоростная съемка распространения ФП смеси 15.4% ПГ + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр через комбинированное препятствие, состоящее из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D); *а* – без фильтров, *б* – интерференционный фильтр 435 нм, *в* – интерференционный фильтр 520 нм. (скорость съемки 300 кадров/с). Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования воспламенения; другое положение препятствий после проникновения пламени на рис. *а* связано с тем, что это разные опыты; рис. *б* и *в* получены в одном и том же эксперименте

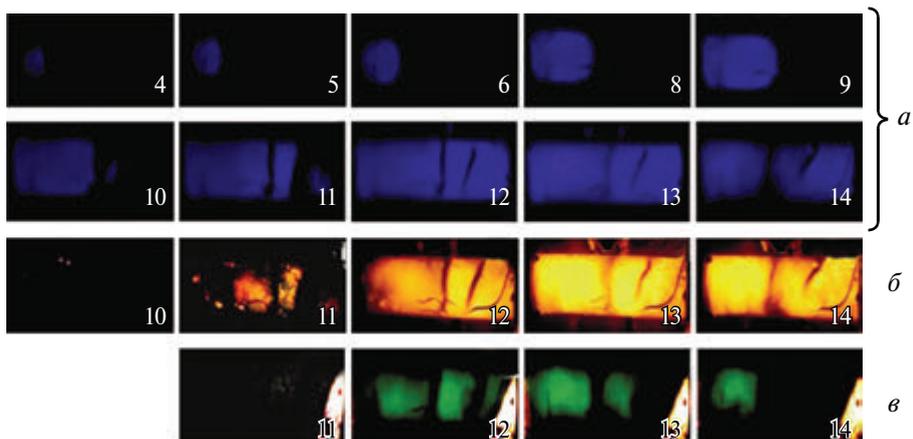
никновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц и саморазогрева, поскольку излучение атомов Na вызвано их термическим возбуждением [22], которое осуществляется при температуре пламени свыше 1200 °С [50].

На рис. 4.4 представлены результаты скоростной видеосъемки проникновения пламени горючей смеси 15.4% ПГ + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр через плоское препятствие диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второе плоское препятствие с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D § 2 настоящей главы), зарегистрированное без светофильтров со скоростью 300 кадров/с в сравнении с регистрацией полосы СН (A<sup>1</sup> Δ–X<sup>2</sup> П) б) и полосы C<sub>2</sub> (A<sup>3</sup>P<sub>g</sub>–X<sup>3</sup>P<sub>u</sub>) (переход 0–0) в), которые регистрируются с той же скоростью.

Из рис. 4.4 видно, что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов СН, радикалы C<sub>2</sub> в регистрируемых количествах наблюдаются только после первого препятствия.

Из рис. 4.5, на котором приведены результаты регистрации излучения распространяющегося пламени с использованием стеклянных светофильтров в области длин волн 435 нм, 520 нм и 590 нм, также отчетливо видно, что как появление радикалов C<sub>2</sub> в регистрируемых количествах, так и основное тепловыделение в процессе наблюдаются после первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока.

Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве «холодное» и «горячее» пламена в одном эксперименте. Этот результат также важен для верификации численных моделей горения метана.



**Рис. 4.5.** Скоростная съемка распространения ФП смеси 15.4% ПГ + 30.8% O<sub>2</sub> + 46% CO<sub>2</sub> + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр через комбинированное препятствие, состоящее из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D); использованы стеклянные светофильтры: *а* – стеклянный фильтр в области 435 нм (пропускание на максимуме 70% ± 35 нм), *б* – стеклянный фильтр в области 520 нм (пропускание на максимуме 35% ± 60 нм), *в* – комбинированный стеклянный фильтр в области 590 нм (пропускание на максимуме 70% ± 25 нм). Скорость съемки 300 кадров/с. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования

### Выводы к главе 6

Экспериментально показано, что в рассмотренном в настоящей главе случае проникновения пламени через препятствие газодинамические факторы, например, турбулизация пламени, могут определять кинетику процесса, в том числе переход низкотемпературного горения углеводорода в высокотемпературный режим.

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 препятствия как сферической, так и плоской формы заметно подавляют распространение пламени, что может быть связано как с тепловыми потерями из фронта пламени, так и с гетерогенным обрывом реакционных цепей на препятствии. 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.

Экспериментально исследованы особенности проникновения фронта пламени через прямоугольные отверстия в сравнении с круглыми с использованием цветной киносъемки и визуализации газового потока. Показано, что длина «скачка пламени» после отверстия в препятствии преимущественно определяется временем возникновения ламинарно-турбулентного перехода, а не периодом задержки воспламенения.

С использованием 4D-спектроскопии, комбинированной со скоростной цветной киносъемкой, установлено, что радикалы  $C_2$  в регистрируемых количествах и основное тепловыделение в процессе наблюдаются после прохождения пламенем первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Полученный результат означает, что использованная методика позволяет разделить во времени и пространстве «холодное» и «горячее» пламена в одном эксперименте. Полученный результат также важен для верификации численных моделей горения метана. Кроме того, полученные результаты важны для решения проблем безопасности взрыва для объемов со сложной геометрией.

### Литература к главе 6

1. *Chakraborty S., Mukhopadhyay A., Sen S.* International Journal of Thermal Sciences. 2008. 47. 84.
2. *Hargrave G.K., Jarvis S.J. and Williams T.C.* Meas. Sci. Technol. 2002. 13. 1036.
3. *Polezhaev V., Nikitin S.* 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.
4. *Moen I.O., Donato M., Knystautas R. and Lee J.H.* Combust.Flame. 1980, 39, 21.
5. *Ibrahim S.S. and Masri A.R.* J. Loss Prev. in the Process Ind. 2001. 14. 213.
6. *Salamandra G.D., Bazhenova T.V., Naboko I.M.* Zhurnal Technicheskoi fiziki. 1959. 29. 1354 (in Russian).
7. *Ardey N., Mayinger F.* Highly turbulent hydrogen flames. Proc. of the 1st Trabson Int. Energy and Environment Symp. Karadeniz Techn.Univ., Trabson, Turkey, 1996. 679.
8. *Durst B., Ardey N., Mayinger F.* OECD/NEA/CSNI Workshop on the Implementation of Hydrogen Mitigation Techniques. Winnipeg, Manitoba. 1996, AECL-11762. 433.
9. *Jourdan M., Ardey N., Mayinger F. and Carcassi M.* 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.
10. *Gussak L.A., Turkish M.C.* LAG Stratiff. Charge Engines, 1 Mech. Conference Publication. London, 1976. 137.
11. *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. Т. 13. URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-11-02-001.pdf> С. 1–17.
12. *Naboko I.M., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S. and Chernysh V.I.* 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>.
13. *Rubtsov N.M.* The Modes of Gaseous Combustion. Springer International Publishing, 2016. 302 p.
14. *Naboko I.M., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I.* 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 // *Mendelev Comm.*, 2013. 23. 163.

15. *Thomas Alasard*. Low Mach number limit of the full Navier-Stokes equations. *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 180 (2006). No. 1, 1–73.

16. *Nicoud F.* Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows.

17. *Akkerman V., Bychkov V., Petchenko A., Eriksson L.-E.* Flame oscillations in tubes with nonslip at the walls // *Combustion and Flame*. 2006. V. 145. P. 675–687.

18. *Majda A.* Compressible fluid flow and systems of conservation laws in several space variables. *Applied Mathematical Sciences*. Vol. 53, Springer-Verlag, New York, 1984.

19. *Абугов Д.И., Бобылев В.М.* Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива. М: Машиностроение, 1987. 271 с.

20. *Clavin P.* Premixed combustion and gasdynamics // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1994. 26. 321–352.

21. *Clanet C., Searby G. and Clavin P.* Primary acoustic instability of flames propagating in tubes: cases of spray and premixed gas combustion // *J. Fluid Mech.*, 1999. 385. 157.

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

23. *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.

24. *Backstrom G.* *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis* (Paperback), GB Publishing (2005). P. 324.

25. *Lopez O.D., Moser R. and Ofodike A.* Ezekoye, High-Order Finite Difference Scheme For The Numerical Solution Of The Low Mach-Number Equations // *Mecánica Computacional*, 2006, XXV, 1127.

26. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Naboko I.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. and Troshin K. Ya.* 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 // *Mendelev Comm.*, 2014. 24. 163.

27. *Griffiths J.F., Barnard J.A.* *Flame and Combustion*. 1995, 3rd Edition, CRC Press. 328 p.

28. *Abdel-Gayed R.G., Bradley D.* Criteria for turbulent propagation limits of premixed flames. 1985 // *Combust. Flame*. 62. 61.

29. *Bradley D., Abdel-Gayed R.G., Lung F.K.-K.* Combustion regimes and the straining of turbulent premixed flames, 1989 // *Combust. Flame*. 76. 213.

30. *Baer M.R. and Gross R.J.* 2001, SANDIA REPORT, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550.

31. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K. Ya., Chrenysh V.I., Tsvetkov G.I.* Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure // *Mendelev Comm.*, 2011. T. 21. P. 218–221.

32. *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. Т. 12. URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2011-12-23-002.pdf>

33. *Richardson E.* An experimental study of unconfined hydrogen-oxygen and hydrogen-air explosions. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20150002596> 2018-09-27T16:35:29+00:00Z

34. *Zeldovich Ya.B., Companeets A.S.* *Detonation Theory*. М.: Gostechizdat, 1955. 268 p. (in Russian).

35. *Shepherd J.E.* Detonation in gases Proceedings of the Combustion Institute, 2009. V. 32. P. 83–98.
36. *Murray S.B.* 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.
37. *Orzag S.A. and Kellst L.C.* J. Fluid Mech., 1980. 96. 159.
38. *Saric W.S., Reed H.L., Kerschen E.J.* Annu. Rev. Fluid Mech. 2002. 34. 291.
39. *Ibrahim S.S. and Masri A.R.* J. Loss Prev. in the Process Ind. 2001. 14. 213.
40. *Clanet C. and Searby G.* Combustion and flame, 1996. 105. 225.
41. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I.* International Journal of Chemistry and Materials Research. 2014. 2. 102, <http://pakinsight.com/?ic=journal&journal=64>
42. *Abramovich G.N.* Teoriya turbulentnykh struj (The theory of turbulent flows). 1960. Moscow, Ekolit, reprint, 2011 (in Russian).
43. *Lemanov V.V., Terechov V.I., Sharov K.A., Shumeiko A.A.* JETP Letters, 2013. 39. 89 (Pis'ma v ZhETF. 2013. 39. 34).
44. *Durst F., Haddad K., Ertun O.* // Advances in Turbulence ed. Prof. B. Erkhardt, Proceedings of the 12<sup>th</sup> Euromech European Turbulence Conference September 7–10. Marburg Germany, Springer Publishing, 160.
45. *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.
46. *Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов А.И., Трошин К.Я., Цветков Г.И.* Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D-спектроскопии и цветной скоростной киносъемки, ИПМ им. А.Ю.Ишлинского РАН. Препринт № 1097, 2015.
47. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chrenysh V.I., Tsvetkov G.I.* Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure // Mendeleev Comm., 2011. T. 21. P. 218–221.
48. *Coeur P.-F., Bernath P.F., Carleer M., Colin R. et al.* A 3000 K laboratory emission spectrum of water, The Journal of Chemical Physics. 2005. 122. 074307
49. *Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules. 2nd edn. Van Nostrand. New York, 1950.
50. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. 1970. М.: Изд-во «Химия». Т. 3.

# Глава 7. Изучение горения смесей водород – воздух и водород – углеводород (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) – воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной кино съемки

## Аннотация

Обнаружено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при 1.75 атм смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317$  °C) и 30% пропан + 70% водород + воздух ( $\theta = 1$ , 106 °C), измеренная методом «подхода снизу» по температуре, уменьшается в ходе последующих воспламенений. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место гистерезис. Температура предела воспламенения смесей 30% (C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) + 70% H<sub>2</sub> + воздух ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ , соответственно) над поверхностью палладия составляет 19÷35 °C при 1.75 атм; гистерезис отсутствует. Показано, что бедная ( $\theta = 0.6$ ) смесь 30 этан + 70% водород + воздух имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 °C при 1 атм. Эффективная энергия активации воспламенения смесей над палладием оценена как  $\sim 2.4 \pm 1$  ккал/моль. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения  $\text{NH}$  и  $\text{Na}$  во времени при горении смеси 30% пропан + 70% H<sub>2</sub> + воздух ( $\theta = 1$ ) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Обнаружено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород – метан – кислород при давлении нагретыми проволоками палладия, платины, никрома и кантала (фехрала) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчет позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ .

**Ключевые слова:** горение, воспламенение, палладий, гистерезис, гиперспектральный сенсор

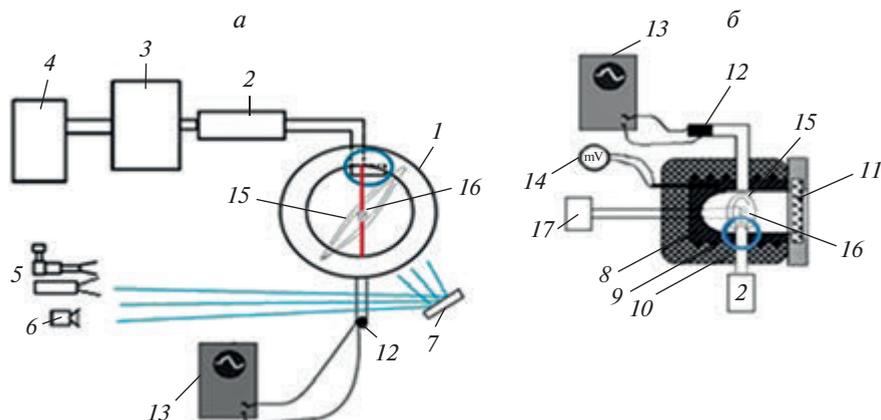
Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделить значительное количество тепла в темновой реакции [1]. Интерес к каталитическим процессам окисления и их механизмам постоянно растет в связи с широкими перспективами применения этой технологии при горении в системах производства 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 кино съемки**

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, причем 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 определенной 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<sub>2</sub> уже разлагается при температуре выше 825 K. Из-за большей стабильности PdO по сравнению с PtO<sub>2</sub> 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, осложнен тем, что спектроскопические данные о PdO разрознены и противоречивы [12–14]. В [15] представлены спектры излучения PdO, полученные при пиролизе полимерных комплексов (PtCl<sub>2</sub>) 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, рассе-



**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 объем, 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

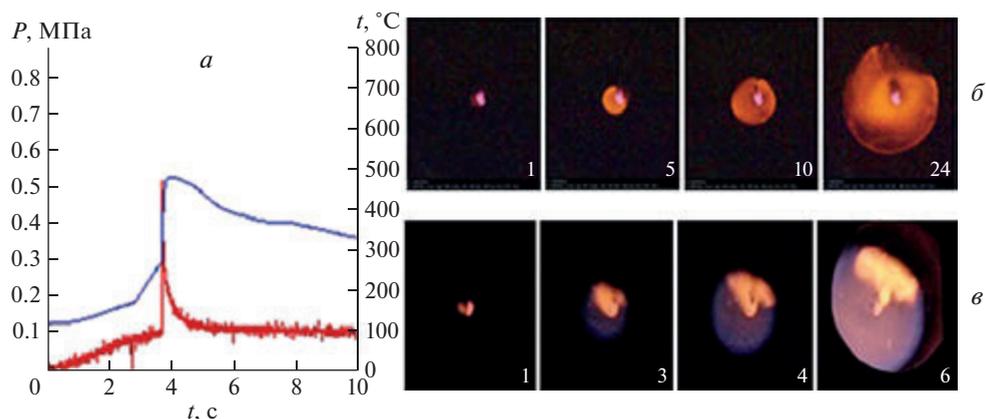
янного и излученного излучения, с получением его спектра в широком диапазоне длин волн [16, 17]. Гиперспектрометр дает возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе исследуемой поверхности. То есть 4D-размерность образуется координатой  $x$ , спектральной координатой – длиной волны  $\lambda$ , 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 киносъемка. 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 киносъемки.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см в длину и диаметром 12 см, оборудованном тангенциальным газовым входом, разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одном из покрытий (рис. 1.1). В экспериментах,

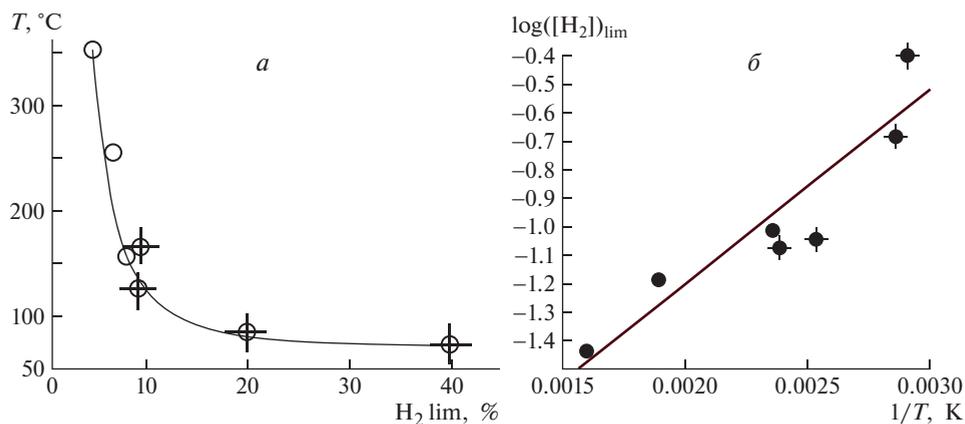


**Рис. 1.2.** *a* – Одновременная регистрация разогрева и средней температуры Pd спирали при иницировании палладием воспламенения смеси 40%  $H_2$  с воздухом.  $T_0 = 128^\circ C$ ,  $P_0 = 1.08$  атм; *б* – последовательность видеок кадров иницированного воспламенения смеси 40%  $H_2$  с воздухом.  $T_0 = 120^\circ C$ ,  $P_0 = 1.25$  атм, 600 кадров/с; *в* – последовательность видеок кадров иницированного воспламенения стехиометрической смеси (80%  $H_2 + 20\% CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух.  $T_0 = 190^\circ C$ ,  $P_0 = 1.17$  атм, 600 кадров/с

в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (рис. 1), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см (см. также главу 3).

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. 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, как это описано в последнем параграфе главы 3. 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 иницирования воспламенения горючей смеси. Также проволоку подключали в качестве плеча моста Уитстона, что позволяло контролировать ее среднюю температуру. Перед каждым опытом реактор откачивали до 0.1 Торр. Общее давление в реакторе и давление в буферном объеме контролировали манометром. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

Регистрация воспламенения и распространения ФП осуществлялась через оптическое окно гиперспектрометрами ВИД-ИКЗ (см. главы 2, 4), БИК, а также цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров –  $1200\text{ с}^{-1}$  при разрешении  $336 \times 96$  пикселей, 600 кадров в секунду при разрешении  $432 \times 192$  пикселей или 300 кадров в секунду при разрешении



**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

512 × 384 пикселей) или PHANTOM (частота кадров – 4000 с<sup>-1</sup> при разрешении 1300 × 800 пикселей). Полученные данные записывали в память компьютера, и затем проводилась их обработка. Использовали гиперспектрометры как видимого и ближнего инфракрасного диапазона (400–970 нм ВИД-ИКЗ [5]) так и гиперспектрометр БИК в диапазоне длин волн 970–1700 нм.

Оптические схемы гиперспектрометров ВИД-ИКЗ и БИК приведены в главах 2 и 4.

Напомним, что оптическая система гиперспектрометра БИК аналогична оптической схеме гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, только в качестве спектроделителя используется дифракционная решетка. Подробное описание строения используемых гиперспектрометров и методы изучения процессов горения и взрыва совместно с использованием скоростной цветной киносъемки можно найти в главе 2.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1.2, *а* приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (*а*) и изменения сопротивления Pd проволоки (*б*, *в*) при воспламенении смеси 40%  $H_2$  воздух при 128 °С при  $P_0 = 1$  атм. Как видно из рис. 1.2, *а*, 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 счет теплоотвода 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 резуль-

тат эксперимента состоит в том, что температура реактора при воспламенении смеси 40%  $H_2$  – воздух над Pd (108 °С, 1 атм) по крайней мере на ~160° меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм, 40%  $H_2$  – воздух) [21]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd проволоке (360 °С, рис. 1.2, а) 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%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух было исследовано над Pd проволокой (рис. 1.2, б, 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<sub>2</sub>, который распадается уже при 500 °С, и является очень нестабильным соединением [22].

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%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух представлены на рис. 1.3, а. Как видно, Pd проволока поджигает смесь 40%  $H_2$  – воздух в реакторе, который нагрет только до 70 °С. Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt проволокой требует нагревания до 260 °С [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 °С не зажигает ни одну из смесей (20÷60%  $H_2$  + 80÷40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух.

Наоборот, Pd проволока зажигает смеси ( $H_2$  30÷60% + 70÷40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух (кружки на рис. 1.3, а). Однако смесь (20%  $H_2$  + 80%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух при температурах до 450 °С 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 Арениуса представлена на рис. 1.3, б. 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. 1.3, б 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.

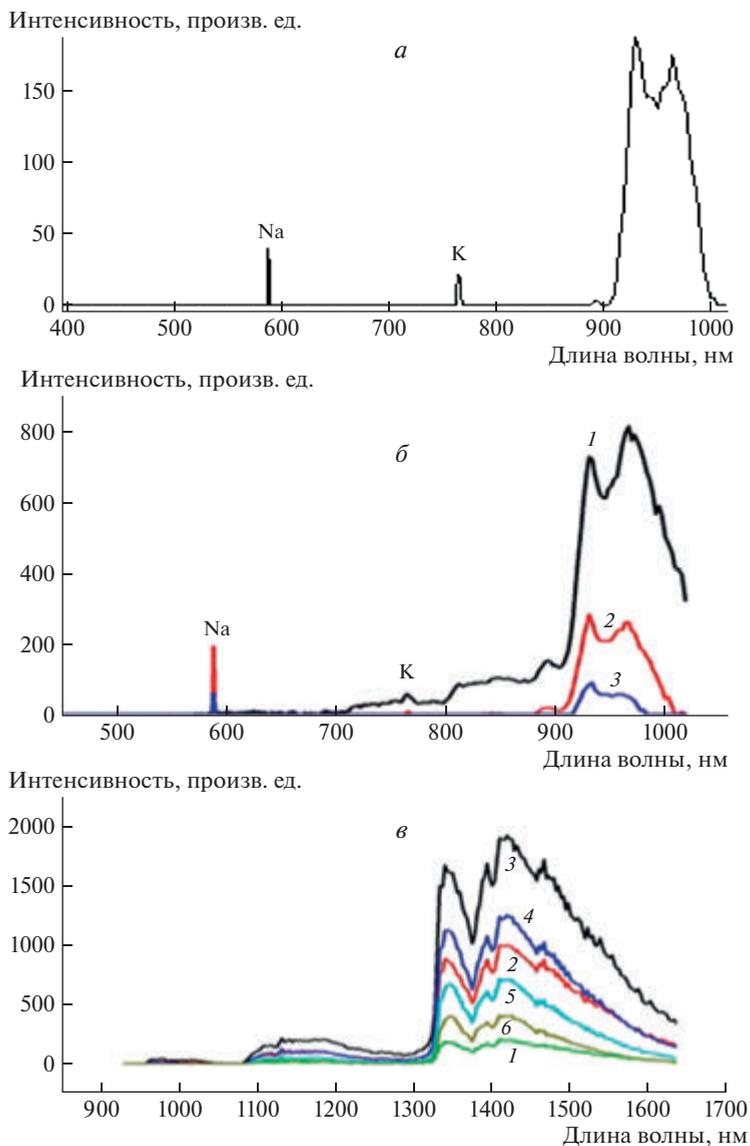
Рассмотрим природу полученной зависимости. Для стехиометрической смеси  $2H_2 + O_2$ , нижний предел воспламенения (отмечен нижним индексом  $lim$ ) при низких давлениях:  $2k_2 (O_2)_{lim} = k_4$ , т. е.  $(O_2)_{lim} = 1/2 (H_2)_{lim} = k_4/k_2$ , где  $k_4$  – константа скорости гетерогенного обрыва активных центров горения (слабо зависящая от температуры) и  $k_2$  – активированная константа скорости разветвления (16.7 ккал/моль [25]).

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  $E = 3.5 \pm 1$  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 5). Это означает, что в случае Pd разветвление может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к  $\sim 3.5$  ккал/моль. Полученная приблизительная величина  $E$  наряду с результатами, представленными на рис. 1.3, *a, б*, может использоваться в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей  $H_2 - CH_4 -$  воздух в присутствии металлического палладия.

Из рис. 1.2, *б, в* видно, что при иницировании 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. 1.4, *a, б, в* приведены оптические и ИК-спектры излучения пламени водорода и смеси (80%  $H_2 + 20\% CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух, экспериментов с металлической Pt [21].

Из рис. 1.3, *б, в* видно, что при иницировании 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. 1.4, *a, б, в* приведены оптические и ИК-спектры излучения пламени водорода и смеси (80%  $H_2 + 20\% CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух, зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, рис. 1.1, *a*).



**Рис. 1.4.** *a* – Спектр излучения горения смеси 40% H<sub>2</sub> + воздух, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 30 кадров/с;  
*б* – зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси (80% H<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух от времени, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 300 кадров/с;  
*в* – зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40% H<sub>2</sub> + воздух от времени, гиперспектрометр БИК, 300 кадров/с. Спектры излучения горения смеси 40% H<sub>2</sub> + воздух в этой спектральной области качественно не отличаются. С увеличением номера спектра время растет

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]. Приведен 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 пламенам [24] и полосы паров воды в интервале 900–970 нм [27, 28]. В ИК-спектре наблюдаются широкие полосы воды между  $\lambda = 1300$  нм и 1600 нм. Около 1400 нм регистрируется относительно узкая полоса радикала  $OH^*$  [29].

Заметим, что спектры, приведенные в [28] и в настоящей работе, регистрировали в одном и том же реакторе с помощью одной и той же гиперспектральной методики. Из рис. 1.4, а, 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, отсутствующих 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 адсорболоминесценцией 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 возбужденных 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 возбужденных молекул воды.

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе. Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  – воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) на ~200 °С меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd проволока иницирует воспламенение смесей ( $H_2$  на 30÷60% + 70÷40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух; Pt проволока того же размера не может зажечь эти смеси до 450 °С. 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  $3.5 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса.

Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}^*$  в области 570–650 нм отсутствует, дано возможное объяснение этого явления. Предложено объяснение возникновения дополнительного источника возбужденных молекул воды, излучающих в области 900–970 нм.

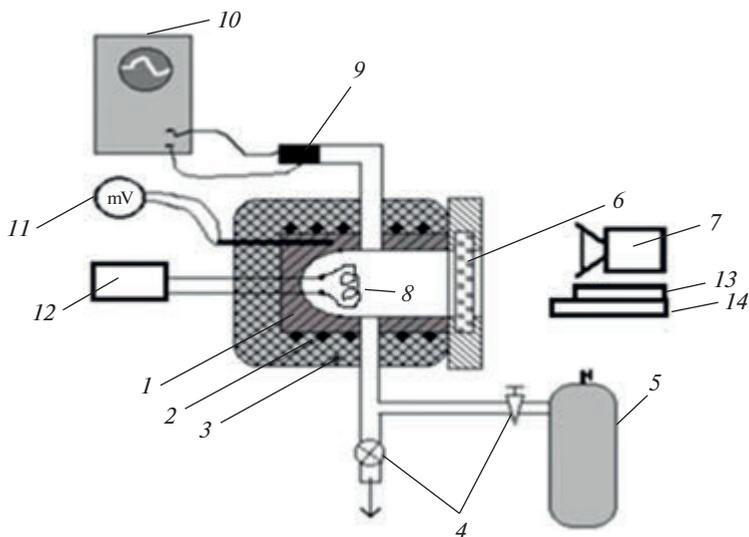
## § 2. Воспламенение смесей водород – углеводород ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ ) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм

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 решении вопросов водородной энергетики.

Очевидно, что использование горения заранее перемешанных смесей является одним из многообещающих методов выполнения строгих требований по ограничению нежелательной эмиссии  $\text{NO}_x$  при производстве энергии в том числе в двигателях внутреннего сгорания [35, 36]. Уменьшение температуры горения, которое обеспечивается при использовании бедных смесей, может значительно уменьшить эмиссию  $\text{NO}_x$ , однако требуются дополнительные исследования, чтобы решить вопросы, препятствующие широкому распространению этой технологии. Например, более низкие температуры горения заранее перемешанных смесей могут привести к подавлению реакций окисления, увеличению нежелательной эмиссии CO и понижению 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  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  – этан и пропан. Изменения состава природного газа могут вызвать изменения в химии его горения и эмиссии  $\text{NO}_x$ .

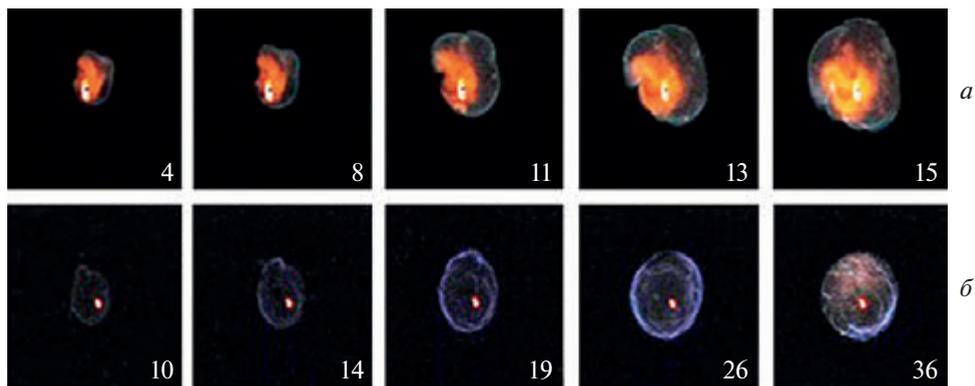
Каталитическое воспламенение может проявить свои главные преимущества при использовании бедных горючим топлив [38], поскольку с использованием катализатора можно инициировать горение более бедных смесей, чем обычной свечой зажигания. При этом нет никаких эффектов тушения при электрическом пробое, как 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.



**Рис. 2.1.** 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 – палладиевая спираль, 9 – манометр, 10 – система регистрации, 11 – цифровой милливольтметр, 12 – мост Уитстона, 13 – гиперспектральный сенсор 400–1000 нм, 14 – гиперспектральный сенсор 1000–1700 нм

Существует необходимость в разработке катализаторов, которые обеспечивают окисление при низких температурах ( $<300^\circ\text{C}$ ), 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не наблюдается для всех топлив, в результате горения которых образуются пары воды. Водород весьма стабильно окисляется на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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<sub>2</sub> – воздух на палладии (70 °С, 1 атм) на ~200 °С меньше, чем на поверхности Pt (260 °С, 1 атм) [31, 41]. Кроме того, Pd зажигает стехиометрические смеси (30÷60% H<sub>2</sub> + 70÷40% CH<sub>4</sub>) + воздух ( $\theta = 1$ ,  $\theta$  является долей топлива в смеси с воздухом:  $\theta\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$ ); металлическая Pt не зажигает эти смеси до 450 °С, 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 рекомби-



**Рис. 2.2.** Скоростная регистрация инициирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смесях: *a* – 70%  $\text{CH}_4$  + 30%  $\text{H}_2$  + воздух,  $\varphi = 0.7$ ,  $P = 1,75$  атм,  $270^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ s}^{-1}$ ; *б* – 30%  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух,  $\theta = 0.6$ ,  $P = 1,75$  атм,  $390^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ c}^{-1}$ . Числа на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения

наторах на АЭС, потому что каталитические частицы как центры воспламенения, возникающие при термическом разложении лабильного оксида ( $\text{PtO}_2$ ), не могут появиться в газовой фазе [42].

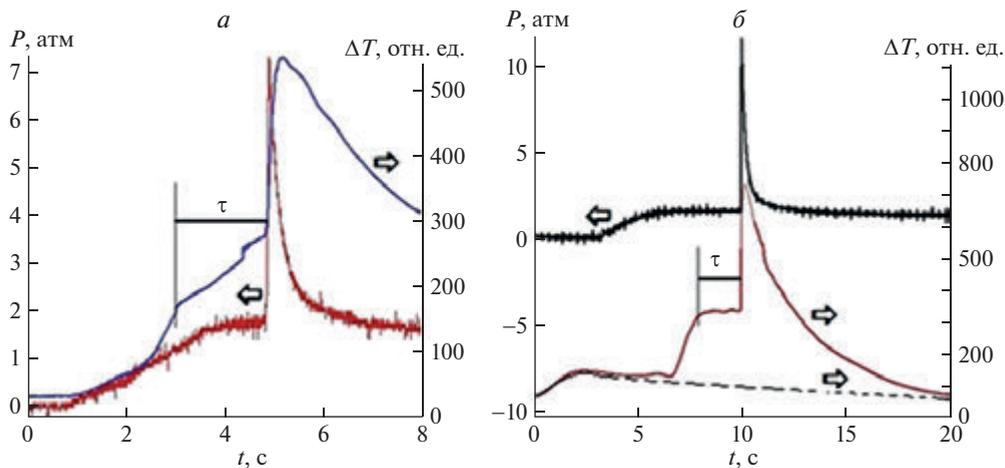
Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса воспламенения водородо-воздушных смесей над поверхностью металлического палладия оценено как  $3.5 \pm 1$  ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции окисления водорода, наблюдаемой 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 топлив, содержащих смеси водород – углеводород ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ , а именно,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) с  $\theta = 0.6 \div 1.2$  над поверхностью палладия при общем давлении  $1 \div 2$  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 ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ) + 70%  $\text{H}_2$  + воздух при  $\theta = 0.6 \div 1.2$ , и давлении  $1 \div 2$  атм. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 14, снабженный оптическим лейкосапфировым окном в одном из торцов (рис. 2.1).

Точность измерения температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров –  $600\text{ c}^{-1}$ ). 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 опреде-

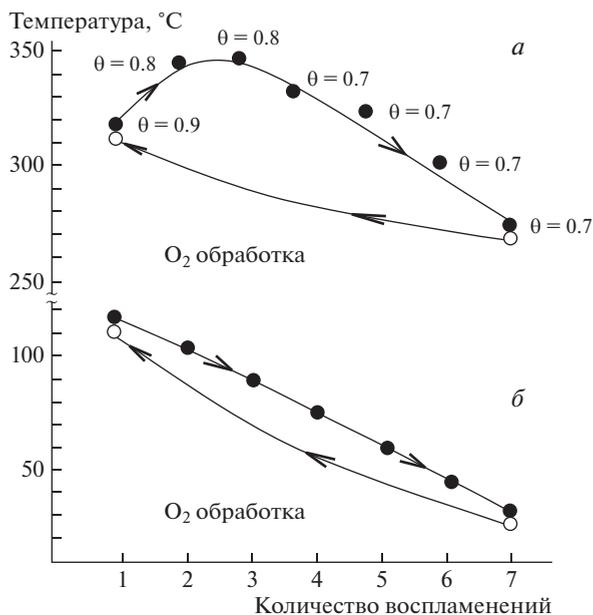


**Рис. 2.3.** Одновременная регистрация изменения давления и сопротивления палладиевой спирали во время воспламенения  
*а* – 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 0.6$ ,  $P = 1.75$  атм, 39 °С;  
*б* – 30%  $C_6H_{14}$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1.2$ ,  $P = 1.75$  атм, 36 °С. Задержка воспламенения  $\tau$  обозначена на рисунке. Пунктирная кривая на рис. 2.3 *б* – изменение сопротивления палладиевой спирали при напуске в реактор смеси 30%  $Ag$  + 70%  $H_2$  + воздух до 1.75 атм

ляли 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 большей 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 видеосъемки 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. 2.2 *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: термодиффузи-



**Рис. 2.4.** Зависимость воспламеняемости смесей: *a* – 30%  $\text{CH}_4$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух, *б* – 30%  $\text{C}_3\text{H}_8$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух  $\theta = 1$ , от количества последовательных воспламенений.  $P = 1.75$  атм. Заполненные кружки – воспламенение, пустые кружки – воспламенения нет

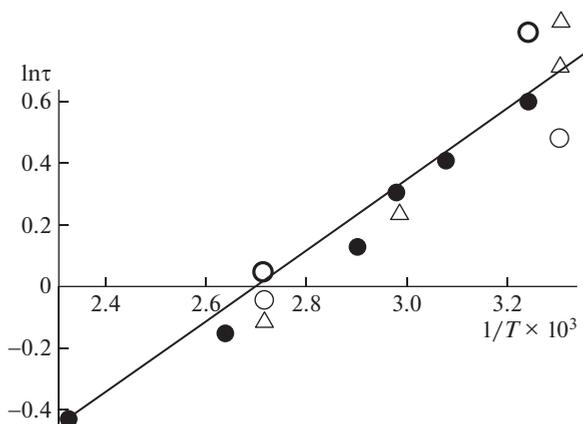
**Таблица 1.** Пределы воспламенения для смесей 70%  $\text{H}_2$  + 30% ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ – $\text{C}_6$ ) при 1.75 атм

| Горючее                                  | 30% $\text{C}_2\text{H}_6$ +<br>+ 70% $\text{H}_2$<br>$\theta = 0.6$ | 30% $\text{C}_4\text{H}_{10}$ +<br>+ 70% $\text{H}_2$<br>$\theta = 1.1$ | 30% $\text{C}_5\text{H}_{12}$ +<br>+ 70% $\text{H}_2$<br>$\theta = 1.2$ | 30% $\text{C}_6\text{H}_{14}$ +<br>+ 70% $\text{H}_2$<br>$\theta = 1.2$ |
|--|--|---|---|---|
| Температура на пределе воспламенения, °С | 20   | 28  | 24  | 36  |

онная неустойчивость бедного топливом пламени приводит к возникновению ячеистых структур [43, 44].

На рис. 2.3 приведены результаты одновременной регистрации изменения давления и изменения сопротивления палладиевой проволоки (пропорционального саморазогреву) во время воспламенения при  $P = 1.75$  атм смесей: *a*) 30%  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух,  $\theta = 0.6$ , 39°С и *б*) 30%  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  + 70%  $\text{H}_2$  + воздух,  $\theta = 1.2$ , 36°С. 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. 2.3 показывает изменение в сопротивлении палладиевой спирали в при напуске в реактор смеси 30% + 70%  $\text{H}_2$  + воздух. Та-



**Рис. 2.5.** Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса при  $P = 1.75$ .

Сплошные кружки – 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 0.6$ .

Пустые кружки – 30%  $C_4H_{10}$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1.1$ .

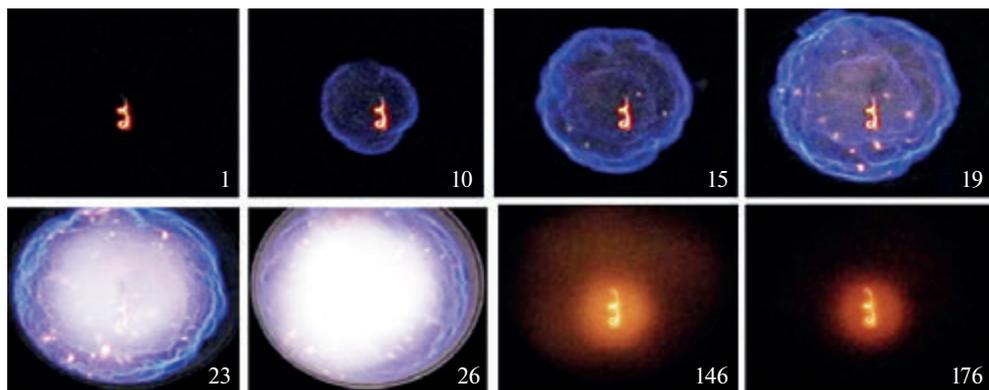
Треугольники – 30%  $C_3H_{12}$  + 70%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1.2$

ким образом, первый максимум в зависимости сопротивления от времени при горении относится не к процессу воспламенения, а к взаимодействию водорода с поверхностью палладия.

Как видно из рис. 2.3, общее давление в реакторе достигает 1.75 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа в случаях *a*) и *б*). Период задержки воспламенения  $t$  для смеси 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух составляет  $\sim 2$  с;  $\tau$  составляет 8 с при  $24^\circ C$  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  $\theta = 0.6$  имеет наиболее низкую температуру предела воспламенения:  $24^\circ C$  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. 2.4, *a*) и 30%  $C_3H_8$  + 70%  $H_2$  + воздух (рис. 2.4, *б*) 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  $\sim 315^\circ C$  при  $\theta = 0.9$ . При этой температуре смеси с  $\theta < 0.9$  при том же давлении в «свежем» реакторе не воспламеняются. Однако во время обработки воспламенениями температура предела воспламенения заметно уменьшается и составляет  $274^\circ C$  при  $\theta = 0.7$  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  $\sim 315^\circ C$ . Подобные зависимости наблюдались также в случае воспламенений смеси 30%  $C_3H_8$  + 70%  $H_2$  + воздух (рис. 2.4, *б*).



**Рис. 2.6.** Скоростная регистрация процесса инициирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смеси 70%  $C_3H_8$  + 30%  $H_2$  + воздух,  $\theta = 1$ ,  $P = 1,75$  атм,  $35^\circ C$ ,  $600\text{ с}^{-1}$ . Цифры на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения

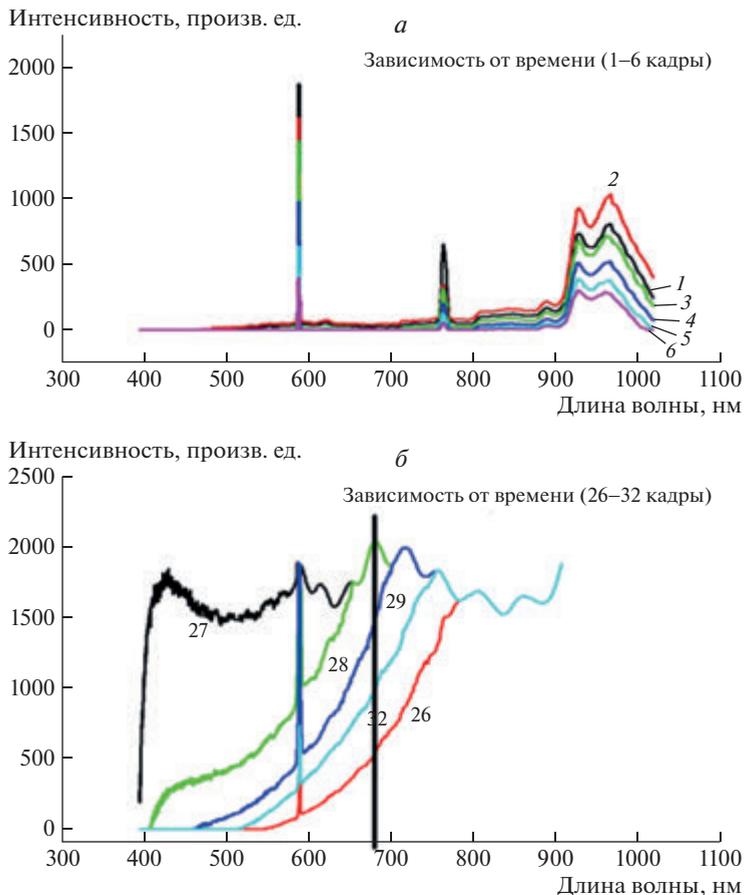
Температура предела воспламенения в «свежем» реакторе составляет  $\sim 108^\circ C$  при  $\theta = 1$ . Во время последующих воспламенений того же соединения температура предела воспламенения уменьшается и составляет  $30^\circ C$  после 7 воспламенений. Процесс также обратим: после обработки реактора кислородом (1 атм  $O_2$  в течение 2 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению  $\sim 108^\circ C$ .

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 определяется также особенностями кинетического механизма окисления углеводорода. Температуры на пределе воспламенения для этих смесей при общем давлении 1,75 атм представлены в табл. 1.

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. 2.5.

Как видно из рис. 2.5, эти зависимости могут быть аппроксимированы прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета программ Statistica 9 (Statsoft). Полученное из рис. 2.5 экспериментальное значение эффективной энергии активации брутто-процессов составляет  $E = 2.4 \pm 1$  ккал/моль, которое характерно для поверхностного процесса [25].



**Рис. 2.7.** *a* – Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%  $H_2$  + 40%  $C_3H_8$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $P_0 = 1.9$  атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 70 кадров/с; *б* – зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%  $H_2$  + 40%  $C_3H_8$  + воздух от времени ( $\theta = 1$ ,  $P_0 = 1.9$  атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, синяя область спектра, 70 кадров/с, черная 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

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 ( $3.5 \pm 1$  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 разветвления имеет гетерогенную природу. Кроме того, самая низкая температура предела воспламенения смеси водород – воздух на поверхности палладия составляет

~70 °С для смеси 40% H<sub>2</sub> + 60% воздух. Поскольку температура предела воспламенения для смесей 70% водород + 30% углеводород (C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>) + воздух на ~40° ниже (см. табл. 1), то это указывает на важную роль реакций с участием молекул углеводорода на поверхности палладия.

На рис. 2.6 приведены результаты покадровой обработки киносъемки иницированного Pd воспламенения смеси 70% H<sub>2</sub> + 30% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + воздух ( $\theta = 1$ ,  $P_0 = 1.73$  атм). Из рис. 2.6 видно, что при иницировании 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 объеме продолжается догорание горючей смеси на палладиевой спирали.

Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На рис. 2.7, *a, б, в* приведены оптические и ИК спектры излучения смеси 60% H<sub>2</sub> + 40% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + воздух ( $\theta = 1$ ), зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна. Это приблизительно соответствует красной линии на рис. 1.1, *a*.

В спектре рис. 2.7, *a* наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламенам [24] и полосы паров воды в интервале 900–970 нм [27–29]. В ИК-спектре наблюдаются широкие полосы воды между  $\lambda = 1300$  нм и 1600 нм. Ставилась задача установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц СН (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 °С [45]. Из рис. 2.7, *б* видно, что в начале процесса (спектр 27) регистрируется синее свечение СН (спектральная полоса 431 нм не разрешена из-за столкновительного уширения при начальном давлении 1.9 атм [24]), максимум линии Na регистрируется заметно позже (спектр 29).

Обратим внимание на тот факт, что наблюдаемое разнесение излучения СН 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. 2.7 (соответствующего рис. 5 из [46]) видно, что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов СН, радикалы C<sub>2</sub> 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 отчетливо видно, что как радикалы C<sub>2</sub> в регистрируемых количествах, так и основное тепловыделение в процессе свечения Na наблюдаются после первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока (см. главу 6). Укажем, что ранее [47] нами было экспериментально и теоретически установлено, что при касании пламенем смеси метан-воздух торца цилиндрического реактора (см. главу 3) имеет место турбулизация фронта горения, вызванная возникновением гидродиина-

мической неустойчивости. Таким образом, наблюдаемое в настоящей работе разнесение полос излучения  $CN$  и  $Na$  во времени обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Этот результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве «холодное» и «горячее» пламена 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. 2.7, а, полосы воды наблюдаются при завершении процесса горения, когда линия натрия уже практически не наблюдается в спектре (рис. 2.7, а, 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 коротко 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 ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317^\circ C$ ) и 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $T = 106^\circ C$ ) заметно понижается после последующих воспламенений до  $T = 270^\circ C$  для  $H_2 - CH_4 -$  воздух и до  $T = 32^\circ C$  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 ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ , соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет  $25 \div 35^\circ C$  при  $P = 1.75$ ; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%  $C_2H_6$  + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 0.6$ ) имеет самую низкую температуру предела воспламенения:  $24^\circ C$  при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  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  $CN$  и  $Na$  во времени при горении смеси 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ) 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 в перспективе 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 наибольших 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 легко воспламеняющаяся смесь контактирует с горячей поверхностью.

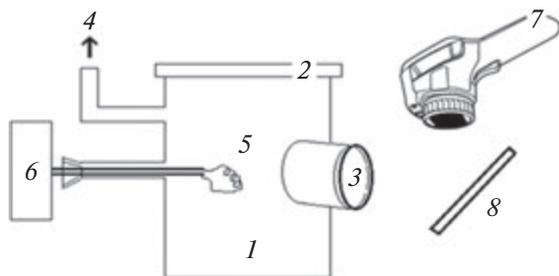
Использование водорода как топлива требует способности предсказуемо осуществить его воспламенение. Проблема с заправкой двигателей искрового воспламенения водородом состоит в том, что смесь водород – воздух, входящая в камеру сгорания, способна воспламениться сразу при контакте с горячей поверхностью, 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 [49]. Поэтому дизайн искрового воспламенения 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 °C [48] к 930 °C [51]. Величина  $T_{ign} \sim 70$  °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  $\sim 100^\circ$  ниже, чем на нагретой платиновой фольге [31]. Для теплового воспламенения было найдено, что при давлениях до 180 Торр при 288 °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 от температуры реактора 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 – метан – 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  $2H_2 + O_2$ ,  $(20\% H_2 + 80\% CH_4)_{стех} + O_2$ ,  $(40\% H_2 + 60\% CH_4)_{стех} + O_2$ ,

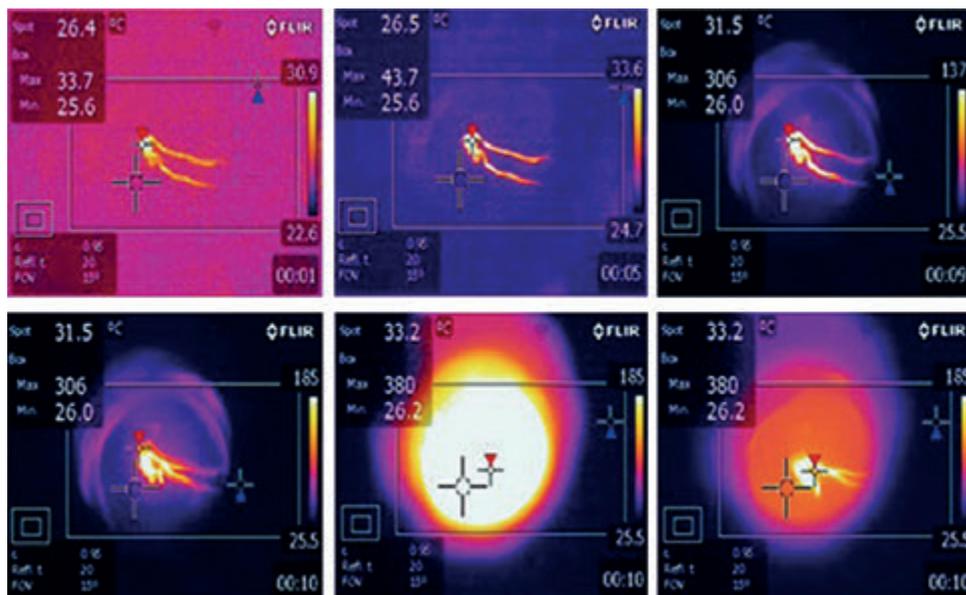


**Рис. 3.1.** Экспериментальная установка для исследования инициированного воспламенения. 1 – кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, 2 – кварцевая вакуумная крышка, 3 – окно CsI, 4 – к насосу, 5 – Pt или Pd спираль, 6 – нагреватель, 7 – ИК камера Flir 60, 8 – поворотное зеркало

$(50\% \text{H}_2 + 50\% \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$ ,  $(60\% \text{H}_2 + 40\% \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$ ,  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$ . В ряде экспериментов  $\text{CH}_4$  заменяли на азот  $\text{N}_2$ . Реактор представлял собой кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, снабженный сменным окном CsI на образующей цилиндра, входными отверстиями для напуска газа, откачки и электродов, на которых располагали поджигающую проволочку (рис. 3.1). Кварцевый реактор использовали для изучения инициированного воспламенения, которое было обеспечено посредством нагревания полированных проволочек 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,  $320 \times 240$  pix, интервал чувствительности 8–14 мкм) использовали для определения  $T_{\text{ign}}$  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 98.5% Pd, коммерческие нихром и кантал.

Были измерены температуры воспламенения исследуемых смесей нагретыми проволочками. Предварительно было показано, что замена метана на азот не оказывает значимого влияния на величину  $T_{\text{ign}}$  в согласии с [41]. Типичные результаты ИК видеосъемки при общем начальном давлении 40 Торр представлены на рис. 3.2. Индикация температуры камерой Flir 60 несколько отстает во времени из-за инерционности датчика температуры; поэтому максимальная температура  $T_{\text{exp}} = 306^\circ\text{C}$  (показана в левом верхнем углу каждого кадра) на 3-м и 4-м кадрах рис. 3.2 соответствует температуре проволочки немедленно перед воспламенением. Температура на 5-м кадре ( $T_{\text{exp}} = 380^\circ\text{C}$ ) соответствует температуре проволочки, нагретой пламенем. Это значение температуры занижено, поскольку воспламенение протекает быстро, однако температуру в пе-



**Рис. 3.2.** ИК – киносъемка инициированного воспламенения на нагретой Pd проволочке. 60 кадров/с,  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . Смесь (60%  $\text{H}_2$  – 40% метан)<sub>стех</sub> – 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)

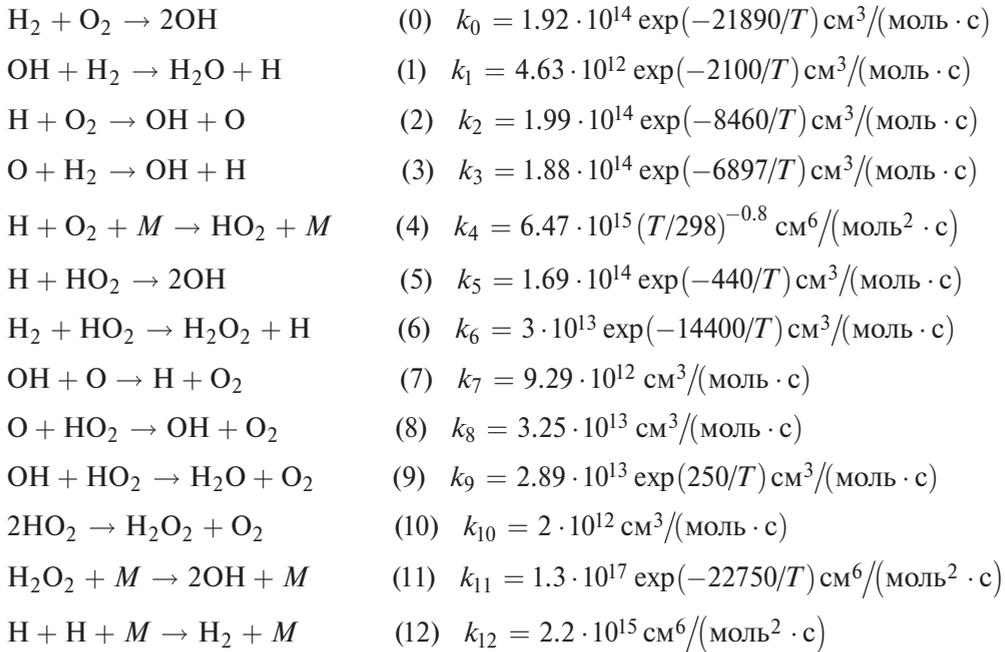
роде задержки воспламенения можно измерять точно и воспроизводимо. Коэффициент излучения, установленный на приборе, в этих экспериментах был 0.95 (близкий к абсолютно черному телу).

Рекомендуемым коэффициентом излучения в диапазоне 8–14 мм для полированной палладиевой проволоки является  $\varepsilon \sim 0.07$  (<http://www.zaougomix.ru/>) и  $\varepsilon \sim 0.07$ –0.1 (<http://www.thermalinfo.ru/>) для Pt проволоки. Было принято значение  $\varepsilon \sim 0.1$  для Pt и Pd проволок,  $\varepsilon \sim 0.1$  для кантала и  $\varepsilon \sim 0.15$  для нихромовой проволоки (<http://www.thermalinfo.ru/>). Фактическая температура воспламенения на проволочке непосредственно перед взрывом при 40 Торр может быть оценена из закона Стефана – Больцмана:  $0.95T_{\text{exp}}^4 \approx \varepsilon 0.07T_{\text{ign}}^4$ . Результаты приведены на рис. 3.3. Как видно из рисунка, зависимость  $T_{\text{ign}}$  от  $[\text{H}_2]$  имеет место; Pd показывает самую высокую каталитическую активность (значения  $T_{\text{ign}}$  являются наиболее низкими) в соответствии с [31].

Цель численного расчета состояла в том, чтобы установить предельные условия воспламенения по температуре при температуре стенки 300 К в зависимости от содержания  $\text{H}_2$  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-цеп-

ного окисления водорода. Редуцированный кинетический механизм окисления водорода в районе верхнего предела воспламенения может быть представлен следующим образом [42]:



Исследована двумерная плоская задача. Характерные масштабы процесса были выбраны следующим образом:  $t_0 = (k_1^\circ [\text{H}_2]_0)^{-1}$ ,  $x_0 = (D_3/k_1^\circ [\text{H}_2]_0)^{1/2}$ ,  $U_0 = x_0/t_0 = (D_3 k_1^\circ [\text{H}_2]_0)^{1/2}$  (масштабы времени, длины и скорости соответственно,  $D_3$  – коэффициент диффузии  $\text{H}_2$ ). Определим безразмерные переменные  $\tau = t/t_0$ ,  $\xi = x/x_0$ ,  $\eta = y/y_0$ ,  $\omega = U/U_0$ ,  $Y_i = [\text{концентрация of } i\text{-го компонента}]/[\text{H}_2]_0$ ,  $\delta_i = D_i/D_3$  ( $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента). Скорость и координаты распространяющегося фронта пламени определяли через  $D_3$ :  $\omega = U(D_3 k_1^\circ [\text{H}_2]_0)^{1/2}$ ,  $\xi = x/(D_3 k_1^\circ [\text{H}_2]_0)^{1/2}$ ,  $\eta = y/(D_3 k_1^\circ [\text{H}_2]_0)^{1/2}$  здесь  $U$ ,  $x$  и  $y$  – соответствующие размерные величины,  $k_1^\circ$  – предэкспоненциальный фактор реакции (1). Коэффициенты диффузии ( $D_i/D_3$ ,  $i = 0 - 6$ )  $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \delta_3 = 1, \delta_4, \delta_5, \delta_6$  в водородо-кислородной смеси относятся к  $\text{OH}, \text{O}, \text{H}, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$  соответственно. Система уравнений для приведенного выше механизма реакции принимает форму ( $m, n = 0-6$  относятся к реагирующим частицам  $\text{OH}, \text{O}, \text{H}, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$  соответственно):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} &= \delta_i \left( \frac{\partial^2 Y_i}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 Y_i}{\partial \eta^2} \right) + \sum_{m=i, n} k_n Y_m Y_n + \sum_{m=i, n} k_n Y_m Y_n, \\
 \frac{\partial T}{\partial \tau} &= \delta_7 \left( \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} \right) + 1/(\rho C_p) \sum_{m, n} Q_n k_n Y_m Y_n,
 \end{aligned} \tag{I}$$

$m, n.$

Скорость тепловыделения в звене реакционной цепи [42] задается последним уравнением системы (I). Здесь  $C_p$  – средняя удельная теплоемкость при постоянном давлении,  $\delta_7 \approx \delta_3$  – температуропроводность для оклостехиометрических смесей и  $\delta_7 \approx \delta_4$  для бедных смесей [42],  $T$  – температура (K),  $\rho$  – плотность смеси г/см<sup>3</sup>, 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:

$$\frac{\partial Y_1}{\partial \tau} = \delta_1 \left( \frac{\partial^2 Y_1}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 Y_1}{\partial \eta^2} \right) + k_2 Y_2 Y_4 - k_3 Y_1 Y_3 - k_7 Y_0 Y_1 - k_8 Y_1 Y_5.$$

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):

$$\begin{aligned} Y_i(\zeta, \eta) &\rightarrow 0 (i \neq 3, 4), T(\zeta, \eta) \rightarrow 300 \text{ K}, \zeta \rightarrow \pm\infty, Y_3(\zeta, \eta) \rightarrow f_{\text{H}_2}, Y_4(\zeta, \eta) \rightarrow f_{\text{O}_2} \\ \zeta &\rightarrow -\infty; \partial Y_3(\zeta, \eta)/\partial \eta \rightarrow 0, \partial Y_4(\zeta, \eta)/\partial \eta \rightarrow 0 \\ \zeta &\rightarrow -\infty; (\partial Y_i(\zeta, \eta)/\partial \eta)_L \rightarrow 0, T(\zeta, L) = 300 \text{ K} \end{aligned}$$

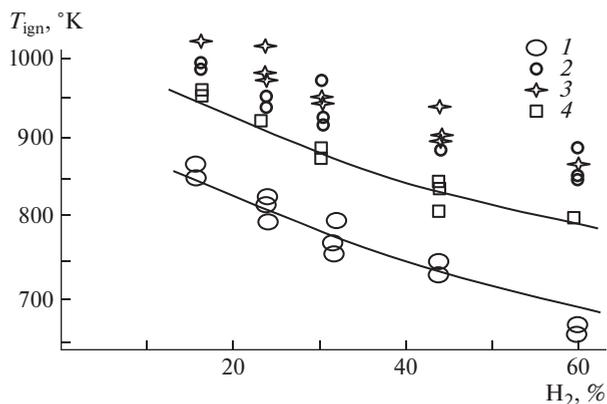
При решении системы (I) начальные фронты исходных компонентов  $Y_3$  [ $\text{H}_2$ ] и  $Y_4$  [ $\text{O}_2$ ] по координате нулевой момент времени определяли согласно составу смеси. Для численного решения использовалась конечно-разностная аппроксимация системы (I) на равномерной сетке декартовых координат. Двухшаговая неявная схема обеспечивала второй порядок аппроксимации системы (I) по пространственной и временной переменным [57]. Распределение исходных компонентов в сечениях, параллельных центральной плоскости канала, аппроксимировали следующим образом  $Y_3 = \frac{1}{2} - 1/\pi(\arctg(\xi+\eta))$ ,  $Y_4 = \frac{1}{2} - 1/\pi(\arctg(\xi-\eta))$ , начальный фронт температуры был определен как  $T = T_{\text{ign}} (\exp(\xi+\eta)^2/50)$  [42], где  $T_{\text{ign}}$  – 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  $\eta$ . 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 ( $e = 2.71828\dots$ ). При необходимости проводить длительные вычисления (вблизи пределов распространения пламени) использовали следующую процедуру. Так как 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].

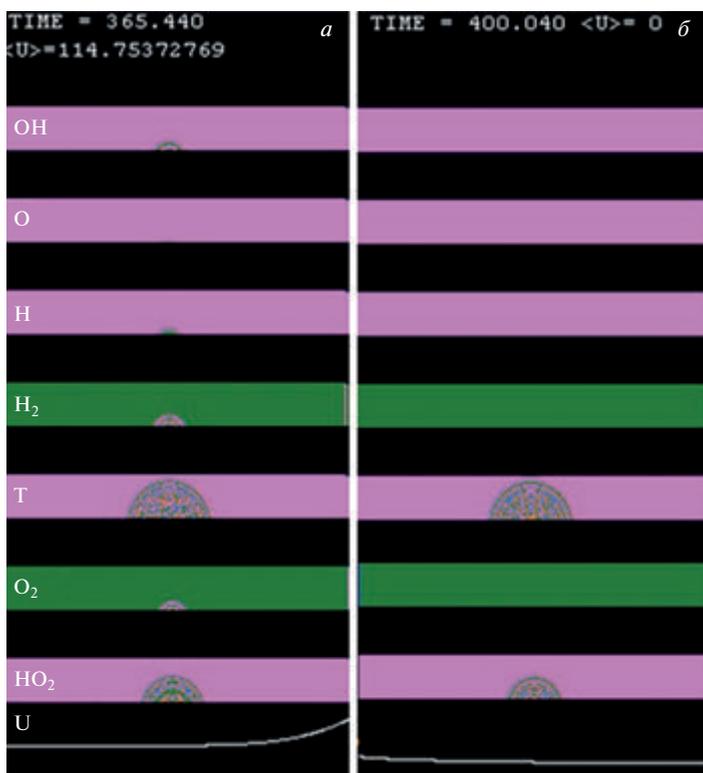
Очевидно, чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых происходит разветвление (увеличение числа активных центров) [59]. Чтобы понизить  $T_{ign}$ , а именно, предел воспламенения, скорость разветвления должна возрасти [59], например, за счет реализации дополнительной реакции 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], учет реакции (5), позволяет объяснить расширение области воспламенения в присутствии атомов  $H$ , генерируемых внешним источником. В нашем случае источник атомов – реакция (0) иницирования цепи, потому что  $k_0(a, E)$  увеличивается в присутствии горячего катализатора, эта скорость определяется ниже как  $k_{0cat}$  ( $a$  – предэкспонент,  $E$  – энергия активации). Чем выше каталитическая активность металла, тем больше величина  $k_{0cat}$ . Численный эксперимент состоял в том, что величину  $k_{0cat}$  ( $k_{0cat} \gg k_0$ ) для всех экспериментальных точек каждой кривой на рис. 3.3 разыскивали 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. 3.4.

На рис. 3.4 оттенок зеленого 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



**Рис. 3.3.** Экспериментальные зависимости  $T_{\text{ign}}$  на проволочках от содержания  $\text{H}_2$  в смеси: 1 – Pd, 2 – Pt, 3 – нихром, 4 – кантал, 5 – крестики – вычисления с величинами  $k_{0\text{cat}} = 4 \cdot 10^{12} \exp(-3500/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  для иницирования нагретой поверхностью Pd (нижняя кривая), и  $k_{0\text{cat}} = 2 \cdot 10^{15} \exp(-5000/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  для Pt (верхняя кривая)



**Рис. 3.4.** Расчетные профили химических компонентов и температуры в заданный момент времени (когда ясно, началась реакция или нет) выше (a) и ниже (b)  $T_{\text{ign}}$ . Верх каждого кадра – стенка реактора; низ – ось реактора. Фронт пламени перемещается из центра в обе стороны.  $P = 40$  Торр, температура стенки – 300 К. a – Начальная  $T = 680\text{K}$ , воспламенение происходит; б – начальная  $T = 670$  К, воспламенения нет. U – Скорость пламени, произвольные единицы

стенкой канала, а низ «кадра» – центральной плоскостью. Результаты вычислений приведены на рис. 3.3 (крестики).

Как видно из рис. 3.3, учет элементарной реакции  $H + NO_2 \rightarrow 2OH$  (5) позволяет дать объяснение экспериментально обнаруженной зависимости  $T_{ign}$  от концентрации  $H_2$  и позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при величинах  $k_{0cat}(a, E)$  для каталитических материалов:  $k_{0cat} = 4 \cdot 10^{12} \exp(-3500/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  для палладия и  $k_{0cat} = 2 \cdot 10^{15} \exp(-5000/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  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 ( $19 \pm 4$  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.

## Выводы к главе 7

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 ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317^\circ\text{C}$ ) и 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ,  $T = 106^\circ\text{C}$ ) заметно понижается после последующих воспламенений до  $T = 270^\circ\text{C}$  для  $H_2 - CH_4 - \text{воздух}$  и до  $T = 32^\circ\text{C}$  для смеси  $H_2 - C_3H_8 - \text{воздух}$ . 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 ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ , соответственно) над поверхностью металлического палладия составляет  $25 \div 35^\circ\text{C}$  при  $P = 1.75$ ; эффект гистерезиса отсутствует. Было найдено, что бедная смесь 30%  $C_2H_6 + 70\% H_2 + \text{воздух}$  ( $\theta = 0.6$ ) имеет самую низкую температуру предела воспламенения:  $24^\circ\text{C}$  при 1 атм. Оценка эффективной энергии активации воспламенения смесей над Pd составляет  $\sim 2.4 \pm 1$  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  $CN$  и  $Na$  во времени при горении смеси 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Установлено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород – метан – кислород давлением нагретыми проволоками палладия, платины, никеля и кантала (фехрала) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчет позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления  $H + NO_2 \rightarrow 2OH$  в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

## Литература к главе 7

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 // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1817. A. V. 107. P. 77–100.
2. *Lee J.H. and Trimm D.L.* Catalytic combustion of methane. *Fuel Processing Technology.* 1995. M. 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. *Lyubovskiy 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., Kolaczkowski 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. *Choudhury S.R., Sasikala V., Saxena D., Kumar-Aswalb and Bhattacharyac D.* A new route for the fabrication of an ultrathin film of a PdO–TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst, *Dalton Trans.* 2012. 41. 12090–12095.
13. *Nilsson P.O. and Shivaraman M.S.* Optical properties of PdO in the range of 0.5–5.4 eV. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12. 1423–1427 (1979).
14. *Ling F., Anthony O.C., Xiong Q., Luo M., Pan X., Jia L., Huang J., Sun D., Li Q.* PdO/LaCoO<sub>3</sub> heterojunction photocatalysts for highly hydrogen production from formaldehyde aqueous solution under visible light, *International journal of hydrogen energy* 41/ 6115–6122 (2016).
15. *Diaz C., Valenzuela M.L., Rios C. and Segovia M.* Oxidation facility by a temperature dependence on the noble metals nanostructured M<sup>o</sup>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 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 космоса* 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. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chernysh V.I. and Tsvetkov G.I. // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. P. 222.

20. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I. and Chernysh V.I. High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, *Mendeleev Communications*. 2011. 21. 31–33.

21. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O. Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure // *Mendeleev Communications*. 2017. 27. 307–309.

22. Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov A.I., Chernysh V.I. 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. Cashdollar K.L., ZloChower I.A., Green G.M., Thomas R.A. and Hertzberg M. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000. V. 13. No. 3–5. P. 327–340.

24. Lewis B., Von Elbe G. *Combustion, Explosions and Flame in Gases* // New York, London. Acad. Press. 1987.

25. Repinski S.M. *Vvedenie v himicheskuyu fiziku poverhnosti tvorydykh tel* (Introduction into chemical physics of the surface of solids), Novosibirsk: Nauka, Sibir publishing company, 1993 (in Russian).

26. Johansson M., Skulason E., Nielsen G., Murphy S., Nielsen R.M., Chorkendorff I. 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. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов А.И., Родионов И.Д., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И. 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. Stützer R.G., Kraus S., Oschwald M. 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. Icitaga T. 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. 13. No. 2 (1939). P. 96–107.

31. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O., Kalinin A.P. 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 NO<sub>x</sub> 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 // *Mendelev 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. *Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov A.I., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I.* Gas dynamics and kinetics of the penetration of methane–oxygen flames through complex obstacles, as studied by 3D-spectroscopy and high-speed cinematography // *Mendelev Communications*. 2017. 27. 192–194.
47. *Naboko I.M., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Troshin K.Ya., Chernysh V.I.* 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 // *Mendelev Communications*, 2013. 23. 358–360.
48. *Fisher M.* Safety aspects of hydrogen combustion in hydrogen energy systems // *Int. J. Hydrogen Energy*, 1986. 11. 593–601.
49. *Welch A.B. and Wallace J.S.* Performance characteristics of a hydrogen-fueled diesel engine // *SAE Paper 902070*.
50. *Kumar R.K.* Ignition of hydrogen-oxygen- diluent mixtures adjacent to a hot, non-reactive surface // *Combustion and Flame*. 1989. 197–215.
51. *Silver R.S.* The ignition of gaseous mixture by hot particles // *Phil. Mag. J.Sci.*, 1937. 23. 633–657.
52. *Brady K.B.* 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. Menon S.K., Boettcher P.A., Ventura B., Blanquart G. and Shepherd J.E. 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, M., 1976. P. 1007 (in Russian).

57. Marchuk G.I. Methods of computational mathematics. M.: Nauka, 1989. 608 p. (in Russian).

58. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д., Карнов 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. Semenov N.N. 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. Montgomery D.C., Peck E.A., Vining G.G. Introduction to linear regression analysis, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley&Sons Inc. Wiley Series in probability and statistics. Hoboken, New Jersey. US, 2012. 659 p.

# Глава 8. Использование методов гиперспектрального анализа и скоростной киносъемки для установления закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух, дейтерий – метан – воздух, и дейтерий – оксид углерода – воздух над поверхностями металлических родия и палладия

## § 1. Каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического родия

### Аннотация

*Поскольку ниже будут рассмотрены количественные характеристики процессов воспламенения каталитической поверхности, становится важным контролировать состояние поверхности. Однако невозможно обеспечить контроль на микроуровне для макрообразца. В настоящем исследовании одни и те же образцы проволоки и фольги были изготовлены из одного и того же слитка Pd, а Rh-покрытие было нанесено из одних и тех же образцов жидкого реагента от одного и того же ювелира. Поскольку теплопотери на концах образца, где крепятся контакты, играют заметную роль, были использованы образцы достаточной длины и толщины, чтобы исключить влияние теплопотерь на результаты экспериментов. Таким образом, длина и диаметр проводов, используемых ниже, таковы, что увеличение их длины и уменьшение диаметра не повлияли на значения измеренных пределов каталитического воспламенения. Кроме того, большое внимание будет уделено процедурам обработки каталитических поверхностей, которые позволили авторам добиться воспроизводимости результатов.*

*Сравнение закономерностей каталитического воспламенения двух более легких изотопов водорода (протия и дейтерия) в кислороде и воздухе представляет значительный интерес для установления природы химических процессов, происходящих с участием, казалось бы, простейших видов топлива. В связи с этим представляет интерес исследование химических свойств изотопов, растворенных в родии и палладии, а именно установление влияния гидридов и дейтеридов благородных металлов на горение водорода и дейтерия.*

**Ключевые слова:** *воспламенение, предел, дейтерий, воздух, кинетический обратный изотопный эффект, гиперспектрометр, скоростная съемка*

Известно, что водород и дейтерий образуют с палладием и родием бинарные интерметаллические гидриды/дейтериды. В отличие от многих известных

гидридов металлов, происходит очень незначительная макроскопическая деформация решетки палладия, и механические свойства гидрида очень похожи на свойства чистого металла. До настоящего времени активные исследования системы гидрид/дейтерид палладия проводились почти 150 лет. По этой системе были опубликованы многочисленные обзоры литературы [1]. В 1957 году были зарегистрированы первые дифракционные картины  $\beta$ -PdH и  $\beta$ -PdD [2]. В [3] наблюдали «обратный изотопный эффект», а именно то, что более тяжелые изотопы водорода имеют более высокую критическую температуру по сравнению с легкими. Аналогичный «обратный изотопный эффект» обнаружен для скоростей диффузии изотопов водорода через решетку палладия. При сравнительно низких температурах изотопы водорода проявляют «обратный изотопный эффект» (более тяжелые изотопы диффундируют быстрее, чем их легкие аналоги). В [4] показано, что при суммарных давлениях ниже 200 Торр Rh является наиболее эффективным катализатором воспламенения  $2D_2 + O_2$ , в этом случае самая низкая температура каталитического воспламенения дейтерия над Pd проволокой с покрытием Rh составляла 100 °С. Из сказанного следует, что корректнее говорить о воспламенении водорода над гидридами/дейтеридами благородных металлов; таким образом, самый низкий предел воспламенения  $2D_2 + O_2$  над дейтеридом родия составил 100 °С; т.е.  $D_2$  более активно воспламеняется, чем  $H_2$ , над Rh и Pd. Полученные результаты указывают на существование «кинетического обратного изотопного эффекта», который влияет на реакционную способность MeH и MeD, где Me = Rh, Pd. Укажем, что выявленная закономерность не связана с объемным воспламенением газа, поскольку константа скорости разветвления цепей при воспламенении  $D_2+O_2$  ( $D+O_2 \rightarrow OD+O$ ;  $k = 9 \cdot 10^{13} \exp(-7500/T) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$ ) меньше, чем при воспламенении  $H_2 + O_2$  ( $H + O_2 \rightarrow OH + O$ ;  $k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-8450/T) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$ ) [5].

В этом контексте любопытно отметить существование весьма скандальной проблемы «холодного ядерного синтеза», поднятой в [6]. В статье представлена возможность такого синтеза при комнатной температуре при электролизе раствора электролита LiOD/ $D_2O$  на Pd катоде. В статье [7], опубликованной в Nature 30 лет спустя, кратко излагается суть проблемы и описаны попытки, которые так и не привели к каким-либо доказательствам этого эффекта. Тем не менее продуктом этих исследований стало получение новых представлений о гидридах металлов и низкоэнергетических ядерных реакциях [7].

В дополнение к сказанному выше следует также отметить, что сообщается лишь о нескольких работах, посвященных горению водорода и некоторых углеводородных топлив над чистыми благородными металлами, не нанесенными на какие-либо подложки [8, 9, 10]. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о закономерностях каталитического воспламенения дейтерия в воздухе или кислороде при общем давлении выше 200 Торр.

Данный параграф посвящен экспериментальному исследованию горения дейтерия над поверхностью металлического родия при общем давлении 1÷2 атм и начальной температуре в диапазоне 20÷250 °С с целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностью родия от температуры и установления определяющих факторов воспламенения дейтерия над каталитической поверхностью.

## Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с газовыми смесями  $8 \pm 20\%$   $D_2$  – воздух над металлическим Rh при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оснащенный съёмными крышками и оптическим окном из лейкосапфира в одной из крышек ([4], см. также главы 3 и 4). Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью высокоскоростной камеры PHANTOM с разрешением до 10 000 кадров в секунду, чувствительной в спектральном диапазоне 420–740 нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [4]. Воспламенение и распространение пламени регистрировали двумя оптическими 4D-спектрометрами (гиперспектрометрами), чувствительными в спектральной области 400–1000 мкм (ВИД-3) и 900–1700 мкм (БИК) [11–13]. Напомним, что 4D-спектрометр одновременно измеряет излучение света вдоль вертикальной узкой полосы на тестируемом объекте (пространственная координата  $x$ ) и длины волн  $\lambda$  с помощью двумерной оптической матрицы детекторов в течение заданного интервала времени  $t$ . Регистрация процесса горения с помощью гиперспектрометров описана в главах 2–4. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска и воспламенения газа регистрировали с помощью емкостного датчика давления. Реактор использовали для исследования термического/каталитического воспламенения над материалом Rh/Pd, который изготовили путем электрохимического осаждения слоя Rh толщиной 15 мкм на проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм). Палладий выбрали потому, что его коэффициент теплового расширения наиболее близок к коэффициенту теплового расширения Rh и Ru [4], поскольку цельная проволока Rh сравнительно дорогая. Проволоку Rh/Pd использовали как для воспламенения газовой смеси, так и для измерения температуры проволоки в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний а) и нижний б) пределы каталитического воспламенения (ВПКВ и НПКВ) определяли как среднее значение двух температур при данном давлении:

а) ВПКВ определяли при подходе «снизу вверх» по температуре: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре воспламенение имело место при прочих равных условиях; температуру повышали с шагом 10°, ранее воспламенений над каталитической проволокой не было;

б) НПКВ определяли при подходе «сверху вниз»: при более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой температуре воспламенение отсутствовало; температуру снижали с шагом 10°. Очевидно, что предельное значение воспламенения, измеренное над проволокой, которую не обрабатывали воспламенениями (ВПКВ), выше, чем значение НПКВ. Каждое значение предела каталитического воспламенения на приведенных ниже графиках, является средним арифметическим из 6 экспериментальных значений.

Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

## Результаты и обсуждение

Было установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки докрасна, который продолжается до 5 минут.

Зависимости ВПКВ от содержания  $D_2$  (кружки) и НПКВ от содержания  $H_2$  (заполненные кружки) [14] над проволокой Rh/Pd (над дейтеридом родия) при  $P_0 = 1.75$  атм представлены на рис. 1.1. Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси  $D_2$  + воздух над Rh/Pd проволоку выдерживали в реакторе, заполненном 500 Торр  $D_2$ , в течение 2 ч. Как видно на рис. 1.1, ВПКВ смесей  $D_2$  + воздух над дейтеридом родия заметно ниже, чем ВПКВ смеси  $H_2$  – воздух над гидридом Rh; таким образом,  $D_2$  активнее воспламеняется над Rh, чем  $H_2$ , не только при низких давлениях [4], но и при давлении выше 1 атм; пределы каталитического воспламенения даже ниже  $20^\circ C$  и не могут быть измерены с помощью используемой установки. Это согласуется с результатами [4].

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смесей 12÷20%  $D_2$  + воздух над Rh/Pd с использованием камеры PHANTOM (600 кадров в секунду, разрешение 2 Mpix) показали, что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности каталитической проволоки через  $1.6 \cdot 10^{-3}$  с (первый кадр на рис. 1.2, а). В последующих экспериментах при тех же условиях положение первичного центра изменяется. Следует отметить, что высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 12%  $D_2$  + воздух над Rh/Pd (1200 кадров в секунду; разрешение 2 Mpix) показывает движение газа к центру реактора после касания стенок реактора. На это указывает движение к центру реактора твердых частиц, оторванных от стенок, (кадры 135–170) и означающий сжатие продуктов реакции (эффект Махе [15]).

Рис. 1.3, а, б показывает типичные результаты одновременной регистрации изменений давления и температуры (температуру оценивали из измерения сопротивления проволоки Rh/Pd) при воспламенении 20% смеси  $D_2$  + воздух при  $63^\circ C$  и смеси 17%  $D_2$  + воздух при температуре  $24^\circ C$ . Согласно рис. 1.3, а–в, общее давление в реакторе достигает требуемого давления перед воспламенением; т.е. воспламенение происходит после того, как давление газа установилось. Поскольку каталитическая проволока нагревается неравномерно из-за локальности первичных центров воспламенения и отвода тепла в местах пайки, зависимость сопротивления от времени более инерционна, чем зависимость давления.

Пределы каталитического воспламенения,  $T, ^\circ C$

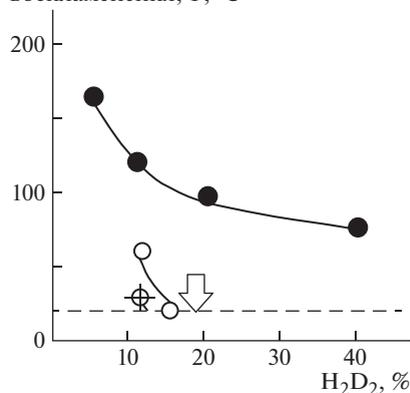
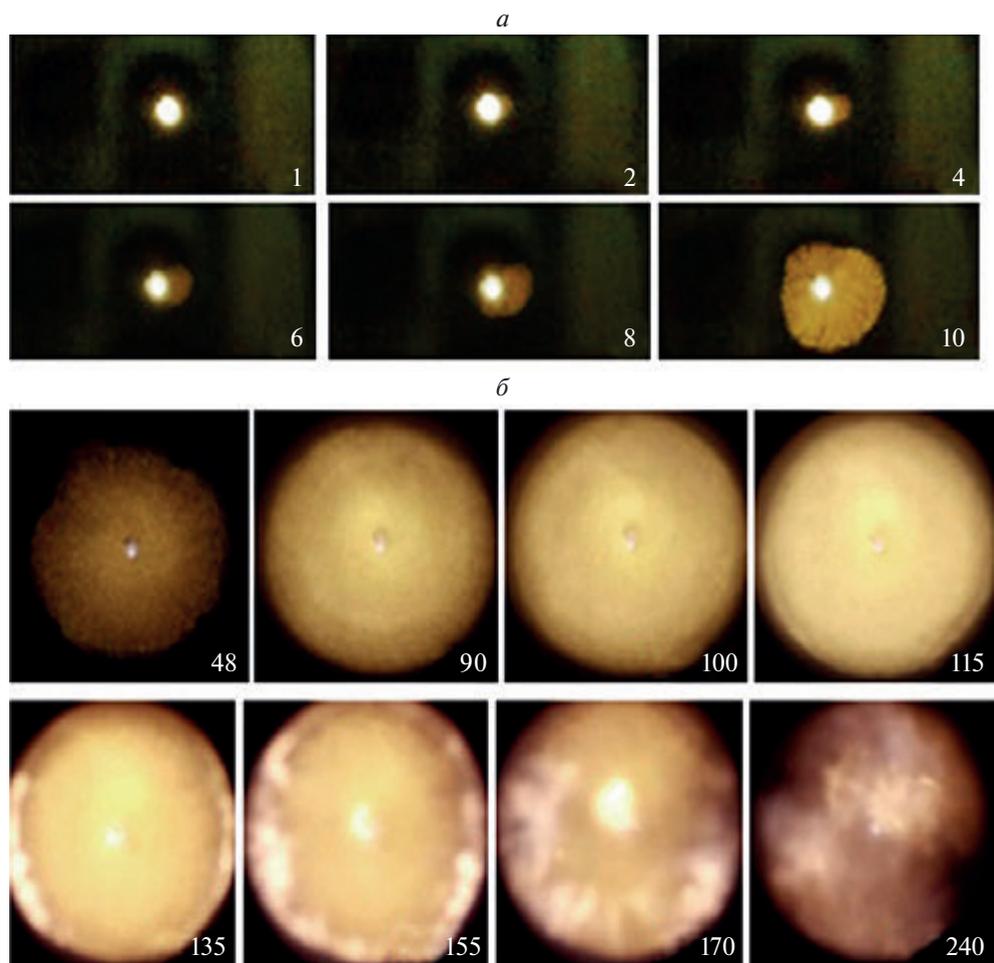


Рис. 1.1. Экспериментальные зависимости ВПКВ и НПКВ над Rh/Pd от содержания  $D_2$  в смеси, кружки. Перечеркнутый круг обозначает НПКВ. Заполненные кружки указывают на ВПКВ смеси  $H_2$  – воздух над Rh/Pd [4, 12], пунктирная линия соответствует  $20^\circ C$

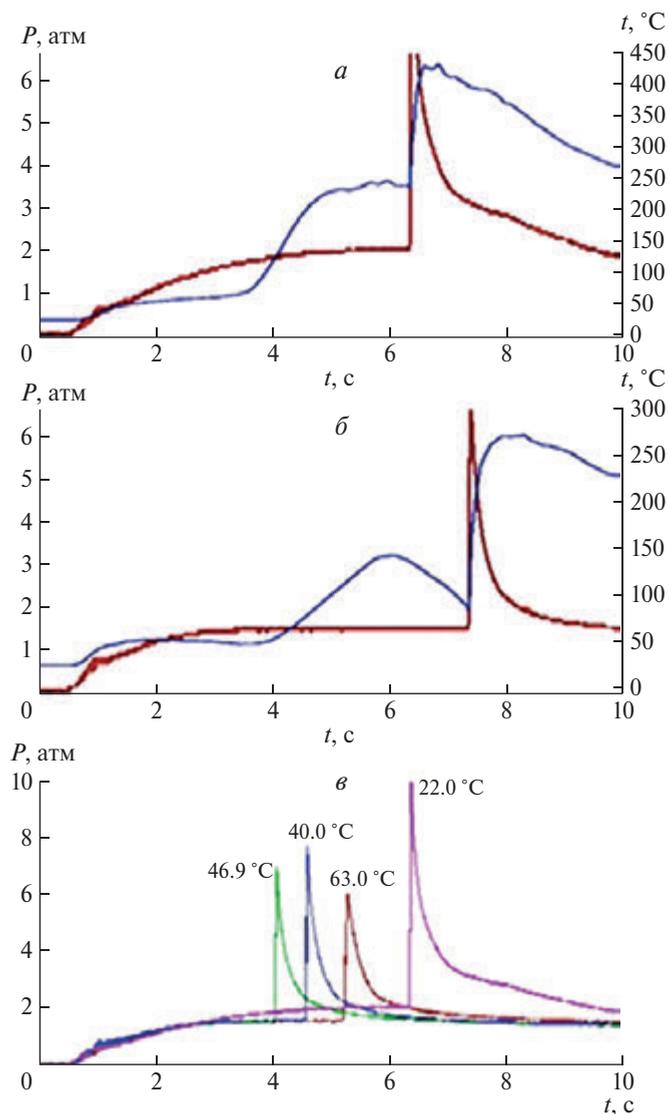


**Рис. 1.2.** *a* – Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси 15%  $D_2$  + воздух над Rh/Pd, 600 кадров в секунду,  $T_0 = 50^\circ C$ ,  $P_0 = 1.75$  атм. Первый кадр соответствует моменту возникновения первичного очага возгорания;

*б* – высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 15%  $D_2$  + воздух над Rh/Pd, 1200 кадров в секунду,  $T_0 = 50^\circ C$ ,  $P_0 = 1.75$  атм. Первый кадр соответствует моменту возникновения первичного очага возгорания

Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Обратим внимание, что температурные кривые имеют два максимума перед воспламенением. Это означает, что первичные центры воспламенения на поверхности активируются последовательно до тех пор, пока воспламенение не произойдет на наиболее активном участке поверхности.

Температуру калибровали путем изменения температуры реактора, в котором находилась каталитическая проволока. Из сказанного следует, что температура, измеренная с помощью проволоки, является нижним пределом реальной температуры первичного очага каталитического воспламенения.



**Рис. 1.3.** Одновременная регистрация изменений давления и средней температуры проволоки Rh/Pd во время воспламенения:

*a* – смеси 20% D<sub>2</sub> + воздух; T<sub>0</sub> = 63 °C, P<sub>0</sub> = 1.8 атм;

*б* – смеси 17% D<sub>2</sub> + воздух; T<sub>0</sub> = 24 °C, P<sub>0</sub> = 1.5 атм;

*в* – изменение давления во время воспламенения смеси 20% D<sub>2</sub> + воздух, P = 1.8 атм

Зависимости сопротивления проволоки Rh/Pd от времени при воспламенении смесей 20% D<sub>2</sub> + воздух представлены на рис. 1.3, *в*. Зависимости соответствуют последовательным значениям температуры ниже ВПКВ. Как видно из рис. 1.3, *в*, периоды задержки воспламенения сначала уменьшаются с понижением температуры; но затем эти значения увеличиваются до тех пор, пока не достигается НПКВ. Таким образом, мы наблюдаем явление отрицательно-

го температурного коэффициента (ОТК), сходное по проявлению с известным в литературе [14]. В нашем случае обнаруженное нами явление ОТК имеет очевидное объяснение. Оно вызвано изменениями в состоянии поверхности Rh.

Оценим разогрев при каталитическом воспламенении смеси 17% D<sub>2</sub> – воздух. Использование значений температуры, полученное из измерения сопротивления нагретой проволоки, не подходит, так как эти измерения соответствуют средней температуре проволоки, но не газа. Поэтому используем осциллограмму давления на рис. 1.3б. Горение происходит в замкнутом объеме. Давление, возникшее при воспламенении, оценивается по формуле

$$P_{\text{ign}}/P_0 = T_{\text{ign}}n_{\text{in}}/T_0n_{\text{prod}} 6.6/1.5 = T_{\text{ign}} \times 2.88/322 \times 3.38,$$

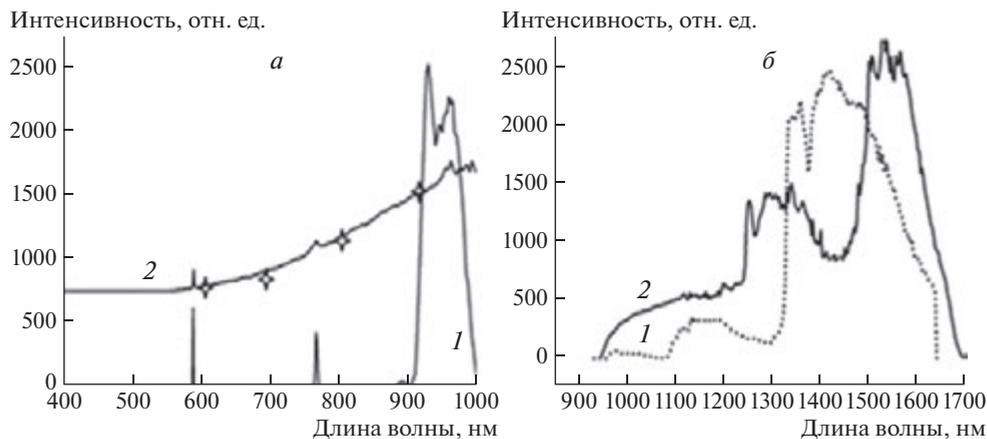
где  $P_0$  – начальное давление горючей смеси, атм;  $T_0$  – начальная температура горючей смеси, К;  $P_{\text{ign}}$  – давление воспламенения, атм;  $T_{\text{ign}}$  – температура воспламенения, К;  $n_{\text{in}}$  – количество молей смеси перед воспламенением,  $n_{\text{prod}}$  – количество молей сгорания продукты после воспламенения. Эта оценка составляет 1660 К.

Это верхний предел оценки, поскольку фактическое воспламенение не происходит одновременно по всему объему, и потери при распространении пламени не учитываются.

Эта оценка может быть уточнена с использованием данных, полученных в результате спектроскопических измерений. На рис. 1.4, а, б представлено сравнение спектров излучения воспламенения водорода [16, 17] и дейтерия, зарегистрированных в одном и том же реакторе гиперспектрометрическим методом в диапазоне длин волн 500–1000 нм (рис. 1.4, а), и в диапазоне 900–1700 нм (рис. 1.4, б) вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна реактора. Выше мы указывали, что излучение атомов Na вызвано их тепловым возбуждением [18], которое происходит при температуре пламени не ниже 1200 °С [19]. Эти спектры содержат линии атомов щелочных металлов: натрия (581 нм) и калия (755 нм), характерные для всех горячих пламен [18]. Как видно на рис. 1.4, а, интенсивность излучения Na в пламени, содержащем 17% D<sub>2</sub> + + воздух, очень низкая. Это означает, что температура пламени ниже, чем в водородном пламени, но не намного выше 1200 К. На рис. 1.4, а кривая 2 показаны спектральная кривой и расчет по формуле Планка (Spectral Calculator-Ni-resolution gas spectra [20]), представленный звездочками для 1600 К. Таким образом, это значение является удовлетворительной оценкой температуры пламени.

Рис. 1.4, б показывает, что спектры NIR содержат полосы воды (при горении водорода) и тяжелой воды (для горения дейтерия) в диапазоне  $\lambda = 1300 - 1650$  нм. Например, длины волн полос, принадлежащих колебаниям  $\nu_1 + \nu_3$ ;  $\nu_1 + \nu_2$ ;  $\nu_1 + \nu_3$ ;  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ;  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$  (ν<sub>1</sub> – симметричное растяжение, ν<sub>3</sub> – асимметричное растяжение) удовлетворительно согласуются с их литературными значениями [21] (D<sub>2</sub>O – 6390 см<sup>-1</sup>; 1.565 мкм; H<sub>2</sub>O – 6900 см<sup>-1</sup>, 1.45 мкм).

Резюмируем полученные результаты. Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С с использованием гиперспектрометров в интервале 400–1650 нм и высоко-



**Рис. 1.4.** Спектры излучения пламени H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> + воздух на длине волны 400–1000 нм, 1 – 40% H<sub>2</sub> + воздух, 2 – 17% D<sub>2</sub> + воздух, звездочки – расчеты по формуле Планка [20].  
б – 900–1650 нм, 1 – 20% H<sub>2</sub> + воздух, 2 – 17% D<sub>2</sub> + воздух

скоростной киносъемки. Установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки. Показано, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности катализатора. В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение начального очага меняется. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси D<sub>2</sub> + воздух над дейтеридом родия заметно ниже, чем нижний предел смеси H<sub>2</sub> – воздух над гидридом родия; таким образом, D<sub>2</sub> более горюч, чем H<sub>2</sub> над родием при давлении выше 1 атм; пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С, хотя скорости пламени водород – воздух и температура пламени в смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий – воздух. Природа обнаруженного кинетического обратного изотопного эффекта определяется высокой активностью дейтерида родия в реакции окисления дейтерия.

## § 2. Использование методов гиперспектрального анализа и скоростной киносъемки для установления закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода с воздухом над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм

### Аннотация

Установление основных закономерностей каталитического воспламенения легких изотопов водорода (протия и дейтерия) в кислороде или воздухе очень важно для установления детальных механизмов химических процессов с участием простейших видов топлива. Ранее мы показали [14], что основные каталитические свойства родия и палладия определяются химическими свойствами изотопов, растворенных в ро-

дии и паллади, а именно гидридов и дейтеридов этих благородных металлов. В работе [14] было также показано, что  $D_2$  является более легковоспламеняющимся, чем  $H_2$ , над металлическим родием (т.е. гидридом родия) по сравнению с Pd (гидридом палладия). Полученные результаты указывают на существование «кинетического обратного изотопного эффекта», который связан с реакционной способностью изотопов водорода, растворенных в металлах, а именно в гидридах благородных металлов. В связи с этим выявление закономерностей окисления дейтерия воздухом или кислородом очень важно для установления детальных механизмов каталитических процессов.

**Ключевые слова:** воспламенение, предел, дейтерий, монооксид углерода, воздух, гиперспектрометр, скоростная съемка.

Использование экологически чистых источников энергии в последнее время вызвало значительный интерес в связи с принятием всемирной стратегии сокращения вредных выбросов в атмосферу при сжигании различных видов топлива. Синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода) привлекает внимание исследователей из-за возможности его использования вместо обычных видов топлива. Это способ подачи топлива из синтез-газа в бензиновый двигатель для смешанного сжигания с целью улучшения сгорания и снижения нежелательных выбросов. В качестве новых технологий в двигателестроении были предложены стратегии воспламенения сжатием с высокой степенью предварительного смещения для уменьшения гетерогенности процесса горения [22–25], хотя гетерогенные процессы, основанные на каталитическом сгорании (каталитическая стабилизация CS [14, 26]), могут быть также использованы для снижения температуры горения и сокращения выбросов.

Информация о реакции окисления смесей  $D_2$ -CO крайне скудна. Вайрс и др. [27] определили скорости пламени, расстояния тушения пламени и минимальные энергии воспламенения для «сухих» смесей  $2CO + O_2$ , содержащих некоторое количество  $H_2$  или  $D_2$ . Соотношение изотопных скоростей горения  $S_{u, H_2-CO}/S_{u, D_2-CO}$  составляло 1.22, и при сравнении смесей с одинаковой скоростью горения не было обнаружено изотопного влияния ни на энергии воспламенения, ни на расстояния тушения пламени. Следует также отметить, что существует лишь сравнительно немного исследований, в которых рассматривается каталитическое действие чистых благородных металлов в отсутствие какого-либо субстрата на реакции горения водорода и ограниченного количества углеводородов [4, 8]. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о закономерностях каталитического воспламенения смеси дейтерия с монооксидом углерода.

Данный параграф посвящен экспериментальным исследованиям каталитического горения смесей дейтерия с монооксидом углерода в воздухе над металлическим родием при общем давлении 1–2 атм и начальных температурах в диапазоне 25–300 °C с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры и выявления определяющих факторов воспламенения смесей дейтерий – CO с воздухом каталитической поверхностью.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями (17–30%  $D_2$  – 83–70% CO) – воздух над металлическим родием при давлении

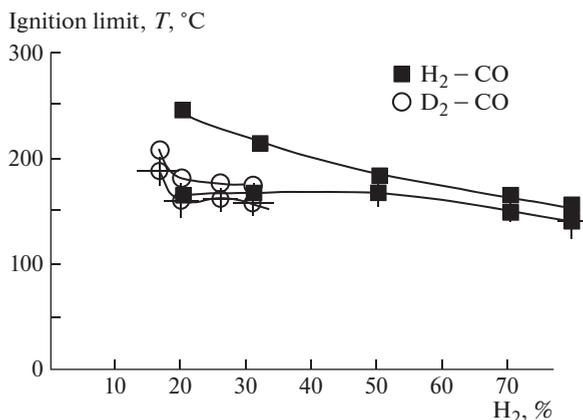
1–2 атм и температуре в диапазоне 25–300°C. В экспериментах [14] использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оснащенный съёмными крышками и оптическим лейко-сапфировым окном в одной из крышек. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени производили с помощью высокоскоростной камеры CasioExilim F1Pro с временным разрешением до 1200 кадров в секунду, чувствительной в спектральном диапазоне 420÷740 нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и затем выполняли его покадровую обработку [14]. Спектры пламени регистрировали двумя оптическими 4D-спектрометрами (гиперспектрометрами), чувствительными в области спектра 400÷1000 мкм (VID-3) и 900–1700 мкм (ВК) [11]. Как указано выше, гиперспектрометр одновременно измеряет интенсивность излучения света вдоль вертикальной узкой полосы на тестируемом объекте (пространственная координата  $x$ ) и спектральные длины волн  $\lambda$  с помощью двумерной матрицы оптических детекторов в течение заданного интервала времени  $t$ . Регистрация процесса горения гиперспектрометрами описана в [11] и главах 2–4. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Давление в процессе напуска и воспламенения газа регистрировали с помощью тензодатчика давления KARAT DI. Реактор использовали для исследования термического/каталитического воспламенения, обеспечиваемого проволокой Rh/Pd (проволока Pd толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм, покрытая электрохимическим родиевым покрытием толщиной 15 мкм). Проволока Rh/Pd использовалась как для воспламенения горючей смеси, так и для измерения температуры в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Пределы каталитического воспламенения определяли как среднее значение двух температур при заданном давлении:

а) верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ – при повышении температуры. При более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре воспламенение происходило при прочих равных условиях; температуру повышали с шагом 10°, ранее над проволокой из благородного металла никаких воспламенений не было;

б) нижний предел каталитического воспламенения НПКВ определяли при понижении температуры. При более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой – воспламенение отсутствовало; температуру уменьшали с шагом 10°. Очевидно, что предельное значение воспламенения, измеренное на проволоке, которая до этого не подвергалась воспламенению (подход «снизу вверх»), выше значения, измеренного при подходе «сверху вниз». Каждое значение предела каталитического воспламенения, приведенное на графиках ниже, является средним арифметическим из 6 экспериментальных значений. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме – с помощью манометра. Использовались химически чистые газы и 99,85% Pd.

## Результаты и обсуждение

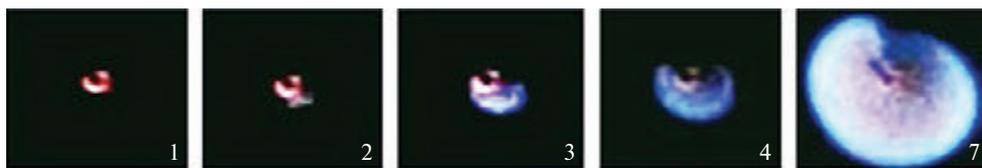
Было установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдает-



**Рис. 2.1.** Экспериментальные зависимости температуры на «верхнем» и «нижнем» пределах каталитического воспламенения на металлическом родии от доли D<sub>2</sub> в смеси, кружки. Заполненные прямоугольники относятся к «верхнему» пределу каталитического воспламенения смеси H<sub>2</sub> – CO – воздух над Rh [10], перечеркнутые круги и прямоугольники относятся к «нижнему» пределам

ся при содержании дейтерия в смесях (дейтерий + CO)<sub>стех</sub> + воздух более 17%; при содержании дейтерия менее 17% наблюдается только интенсивный нагрев докрасна каталитической как проволоки в течение нескольких минут. На рис. 2.1 представлены зависимости как «верхнего», так и «нижнего» пределов каталитического воспламенения от доли D<sub>2</sub> в смесях дейтерий – монооксид углерода – воздух (кружки) над проволокой Rh/Pd, а также пределы каталитического воспламенения над той же проволокой от содержания H<sub>2</sub> в смесях водород – монооксид углерода – воздух (прямоугольники) [10] при P<sub>0</sub> = 1.75 атм.

Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси D<sub>2</sub> + CO + воздух над Rh/Pd, использовали процедуру, описанную в [4]: проволоку выдерживали в реакторе, заполненном 400 Торр D<sub>2</sub>, в течение 2 часов. Как видно из рис. 2.1, температурная зависимость нижнего предела каталитического воспламенения D<sub>2</sub> + CO + воздух над металлическим родием (дейтеридом родия) очень близки к температурной зависимости предела каталитического воспламенения H<sub>2</sub> + CO + воздух над той же поверхностью; таким образом, температурные зависимости нижнего предела каталитического воспламенения смесей D<sub>2</sub> + CO + воздух над Rh и H<sub>2</sub> + CO + воздух над Rh при давлениях выше 1 атм весьма близки в пределах погрешности эксперимента. Следует отметить также, что для горючих смесей, содержащих дейтерий, температурные зависимости верхнего и нижнего предела каталитического воспламенения различаются очень незначительно. Тот факт, что температурные зависимости верхнего предела каталитического воспламенения дейтерия и водорода в смеси с CO сильно различаются, а нижнего предела очень близки, может быть обусловлен различной адсорбционной способностью монооксида углерода, отравляющего необработанную поверхность гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем пределе. При этом поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается приблизительно в оди-



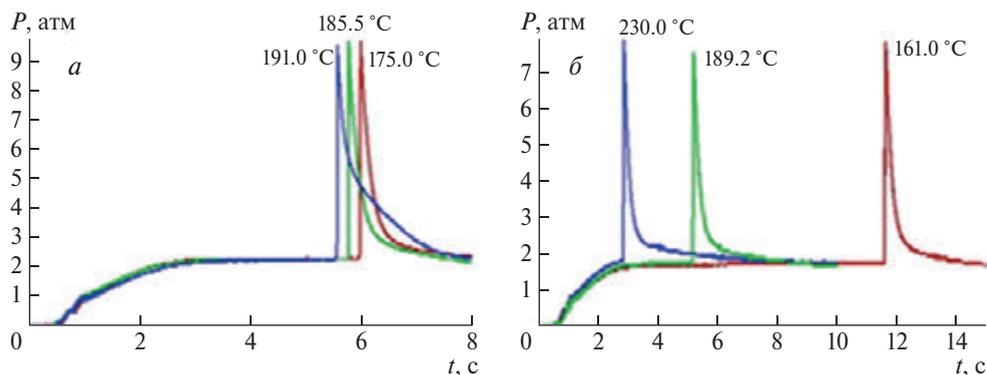
**Рис. 2.2.** Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси (20%  $D_2$  + 80%  $CO$ )<sub>стех</sub> + воздух над металлическим родием, 600 кадров в секунду,  $T_0 = 203^\circ C$ ,  $P_0 = 1.75$  атм. Первый номер кадра соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения

наковой степени при каждом последующем напуске горючей смеси на нижнем пределе каталитического воспламенения.

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения стехиометрических смесей (17÷30%  $D_2$  +  $CO$ )<sub>стех</sub> + воздух над металлическим родием с использованием камеры Casio Exilim F1Pro (600 кадров в секунду) показали, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности катализатора (кадр 2 на рис. 2.2); в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного центра меняется.

Временные зависимости сопротивления проволоки Rh/Pd при воспламенении смесей 20%  $H_2$  + 80%  $CO$  + воздух и 20%  $D_2$  + 80%  $CO$  + воздух соответственно показаны на рис. 2.3. Зависимости соответствуют последовательным значениям температуры ниже «верхнего» предела каталитического воспламенения ВПКВ, измеренного методом «снизу вверх». Как видно из рис. 2.3, периоды задержки воспламенения только увеличиваются с понижением температуры. Такое поведение периодов задержки отличается от горения смесей  $H_2$  – воздух и  $D_2$  – воздух над металлическим Rh, при котором наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК), выражающееся в том, что по мере уменьшения температуры от верхнего предела каталитического воспламенения период задержки сначала уменьшается, а затем увеличивается при приближении к нижнему пределу [10]. Отсутствие этого явления, очевидно, связано с адсорбцией монооксида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе ВПКВ, при этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя  $CO$  при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу НПКВ.

Оценим разогрев при каталитическом воспламенении 17% смеси  $H_2$  + воздух и 17% смеси  $H_2$  + воздух +  $CO$ . В базе тепловых данных (Thermodynamic Calculations / version1.0 alpha / N.N. Semenov Institute of Chemical Physics and MIPHI) дейтерий отсутствует, поэтому расчеты выполняются для водорода. С определенной степенью достоверности этот расчет можно качественно отнести к смесям, содержащим дейтерий. Поскольку в начальные моменты времени можно предположить, что горение происходит при постоянном давлении и только позже при постоянном объеме, мы приводим расчеты для обоих случаев. Истина находится где-то посередине.



**Рис. 2.3.** Регистрация изменений давления во время воспламенения: *a* – 20%  $H_2$  + 80%  $CO$  + + воздушная смесь; *б* – 20%  $D_2$  + 80%  $CO$  + воздушная смесь над металлическим родием. Порядок опытов – с высшей до низшей температуры

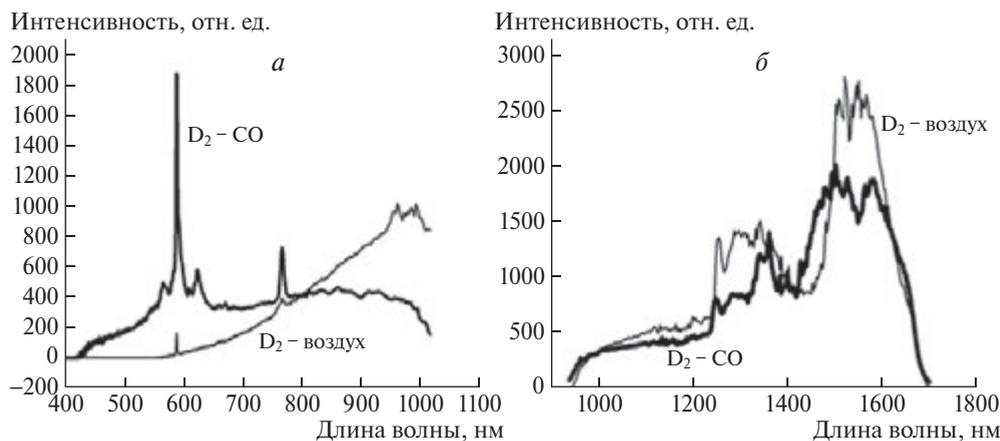
Стехиометрическая смесь (17%  $H_2$  + 83%  $CO$ ) + воздух. Постоянный объем.  $P_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298$  °К,  $P_{fin} = 7.93$  атм,  $T_{fin} = 2691$  °К. Постоянное давление  $P_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298$  °К,  $P_{fin} = 1$  атм,  $T_{fin} = 2374$  °К.

Смесь 17%  $H_2$  + воздух. Постоянный объем.  $P_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298$  °К,  $P_{fin} = 6$  атм,  $T_{fin} = 1963$  °К. Постоянное давление  $P_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298$  °К,  $P_{fin} = 1$  атм,  $T_{fin} = 1619$  °К.

Расчет иллюстрирует тот факт, что разогрев при горении синтез-газа значительно выше, чем при горении водорода. То же самое проиллюстрировано ниже сравнением видимых спектров горения стехиометрической смеси 30%  $D_2$  – 70%  $CO$  – воздуха и 17%  $D_2$  – воздуха, приведенных на рис. 2.4, *a*. Как известно, излучение натрия (581 нм) и калия (755 нм) в спектрах горения вызвано их тепловым возбуждением [18], которое происходит при температуре пламени не ниже 1200 °С [19]. Приведенные спектры содержат линии атомов щелочных металлов: натрия (581 нм) и калия (755 нм), характерные для всех горячих пламен [18]. Рис. 2.4, *a* показывает, что интенсивность линий натрия и калия в спектре излучения смеси  $D_2$  –  $CO$  – воздух значительно выше, чем в смеси  $D_2$  – воздух, даже несмотря на то, что содержание дейтерия в смеси 30%  $D_2$  – 70%  $CO$  – воздух составляет 6.4%.

Из рис. 2.4, *б* видно, что инфракрасные спектры пламен  $D_2$  –  $CO$  – воздух и  $D_2$  – воздух содержат широкие полосы паров тяжелой воды в диапазоне  $\lambda = 1300$ –1650 нм, например, длина волны полосы, принадлежащей колебаниям  $\nu_1 + \nu_3$ ;  $a + b = 2$  ( $\nu_1$  – симметричное растяжение,  $\nu_3$  – асимметричное растяжение) удовлетворительно согласуется с ее литературным значением [21] ( $D_2O$  – 6390  $cm^{-1}$ , 1.565  $\mu m$ ). Обратим внимание, что видимый и инфракрасный спектры смесей горения  $D_2$  –  $CO$  – воздух в литературе не описаны.

Резюмируем результаты настоящего параграфа. Впервые проведены экспериментальные исследования горения смесей дейтерий + монооксид углерода с воздухом над металлом Rh/Pd при общем давлении 1÷2 атм и начальных температурах в диапазоне 25÷300 °С с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры. Установлены закономерности катали-



**Рис. 2.4.** Спектры излучения при горении стехиометрической смеси 30% D<sub>2</sub> – 70% CO – воздух (жирная кривая, T<sub>0</sub> = 191 °С), смесь D<sub>2</sub> – воздух (тонкая кривая, T<sub>0</sub> = 60 °С): а – видимая область (гиперспектрометр VID-3), P<sub>0</sub> = 1.7 атм, б – ближний инфракрасный диапазон (гиперспектрометр ВИК), P<sub>0</sub> = 1.7 атм

тического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 25–300 °С с использованием гиперспектрометров в интервале 400–1650 нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости нижнего каталитического предела воспламенения смесей D<sub>2</sub> + CO + воздух и H<sub>2</sub> + CO + воздух над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки в пределах погрешности эксперимента. Вместе с тем, то, что температурные зависимости верхнего предела каталитического воспламенения дейтерия и водорода в смеси с CO сильно различаются, а нижнего предела очень близки, может быть обусловлен различной адсорбционной способностью монооксида углерода, отравляющего необработанную поверхность гидрида/дейтерида благородного металла на ВПКВ. При этом на нижнем пределе каталитического воспламенения поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается приблизительно в одинаковой степени при каждом последующем напуске горючей смеси.

Показано, что начальный очаг воспламенения D<sub>2</sub> + CO + воздух возникает на поверхности катализатора; в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного очага изменяется.

Установлено, что периоды задержки каталитического воспламенения только увеличиваются с понижением температуры, что, связано с адсорбцией монооксида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе, при этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя CO при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу.

Впервые получены видимый и инфракрасный спектры горения смесей D<sub>2</sub> – CO – воздух.

### § 3. Использование методов гиперспектрального анализа и скоростной киносъемки для установления закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического палладия

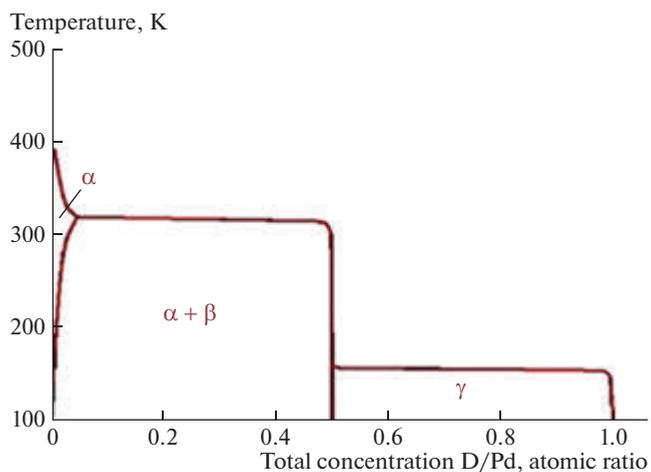
Развитие технологии каталитически стабилизированного горения  $CS$  требует разработки катализаторов с повышенной активностью и термической устойчивостью. Для этого необходимо понимание природы каталитических поверхностных процессов, знание детального низкотемпературного гомогенного кинетического механизма и его взаимосвязи с механизмом гетерогенных химических превращений. Интерес к процессам каталитического окисления и их механизмам постоянно растет в связи с широкими перспективами использования этой технологии при горении в системах генерации электроэнергии [28–30], для снижения концентрации метана в воздухе [31], при использовании каталитических нейтрализаторов в транспортных средствах для снижения выбросов вредных газов [32]. Вопрос обеспечения водородной безопасности на атомных электростанциях с использованием каталитических камер дожигания является также весьма актуальным [33]. В этой связи установление закономерностей каталитического воспламенения двух более легких изотопов водорода (протия и дейтерия) над благородными металлами на примере родия и палладия представляет значительный интерес для установления природы химических процессов, происходящих с участием казалось бы простейших видов топлива.

Рассмотрим известные из литературы закономерности взаимодействия изотопов водорода с Rh и Pd и их горения над этими металлами.

Ранее мы обнаружили [4], что поверхность металлического родия является более эффективным катализатором горения водорода, чем поверхность металлического палладия; в образцах Rh и Pd, обработанных воспламенениями  $2H_2 + O_2$ , развиваются дефекты в виде отверстий, при этом количество дефектов на поверхности Pd значительно больше, чем на Rh при прочих равных условиях. Эти дефекты, по-видимому, сосредоточены на фигурах травления; травящие вещества, очевидно, являются активными промежуточными продуктами окисления  $H_2$ . Мы показали в [4], что более точно говорить о каталитическом воспламенении над поверхностями гидридов/дейтеридов благородных металлов. Нами также установлено [4] что смесь  $2D_2 + O_2$  над дейтеридами Rh и Pd является более горючей, чем смесь  $2H_2 + O_2$ . Кроме того, гидриды Rh и Pd оказались менее активными, чем соответствующие дейтериды.

Отметим, что при сравнительно низких температурах изотопы водорода проявляют так называемый обратный изотопный эффект (скорость диффузии дейтерия через решетку палладия выше, чем водорода) [34].

Остановимся на особенностях фазовых равновесий систем Pd–H(D). При отсутствии внешнего давления дейтерия ( $P \leq 10^{-4}$  Па) распад твердого раствора водорода в палладию ( $\alpha$ -фаза, твердый раствор  $D_2$  в Pd) происходит при температуре  $\sim 400$  К, гидрида  $Pd_2D$  ( $\beta$ -фаза, подрешетка дейтерия в  $\beta$ -фазе представляет собой структуру алмаза) при  $\sim 340$  К. В [35] указана существенная роль внешнего давления водорода на фазовое равновесие систем металл–газ. Для системы Pd–H(D) влияние внешнего давления водорода (дейтерия) экспериментально установлено. Так, например, при внешнем давлении водорода



**Рис. 3.1.** *T-C* диаграмма фазовых состояний системы Pd-D (при внешнем давлении водорода  $P \leq 10^{-4}$  Па)

$P \sim 21$  бар область сосуществования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз простирается до температуры  $\sim 590$  К [36]. Из сказанного очевидно, что при 1 атм гидрид  $\text{Pd}_2\text{D}$  существует в области температур  $340\text{--}590$  °К. Кроме того, соотношение фаз зависит от концентрации дейтерия в палладии. *T-C* диаграмма фазовых состояний системы Pd–D (при внешнем давлении водорода  $P \leq 10^{-4}$  Па) приведена на рис. 3.1 [37, 38].

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию воспламенения и горения дейтерий – воздушных смесей над поверхностью металлического палладия при общем давлении  $1\div 2$  атм и начальной температуре в диапазоне  $20\div 250$  °С с целью установления зависимости пределов каталитического воспламенения над поверхностью металлического Pd от температуры и установления определяющих факторов воспламенения дейтерий – воздушных смесей над каталитической поверхностью.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с газовыми смесями  $8\div 20\%$   $\text{D}_2$  – воздух над металлическим Pd при давлениях  $1\text{--}2$  атм и температурах  $20\text{--}250$  °С. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оснащенный съемными крышками и оптическим окном из лейкосапфира в одной из крышек [10]. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью высокоскоростной камеры Photron FASTCAM SA-Z с разрешением до 10 000 кадров в секунду, чувствительной в спектральном диапазоне  $420\div 740$  нм. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [10]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан.

Давление в процессе напуска и воспламенения газа регистрировали с помощью емкостного датчика давления Karat DI. Реактор использовали для исследования термического/каталитического воспламенения, над проволокой Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм). Проволоку Pd использовали как для воспламенения газовой смеси, так и для измерения температуры проволоки в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний а) и нижний б) пределы каталитического воспламенения (ВПКВ и НПКВ) определяли как среднее значение двух температур при данном давлении:

а) ВПКВ определяли при подходе «снизу вверх» по температуре: при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре воспламенение имело место при прочих равных условиях; температуру повышали с шагом  $10^\circ$ , ранее воспламенений над каталитической проволокой не было;

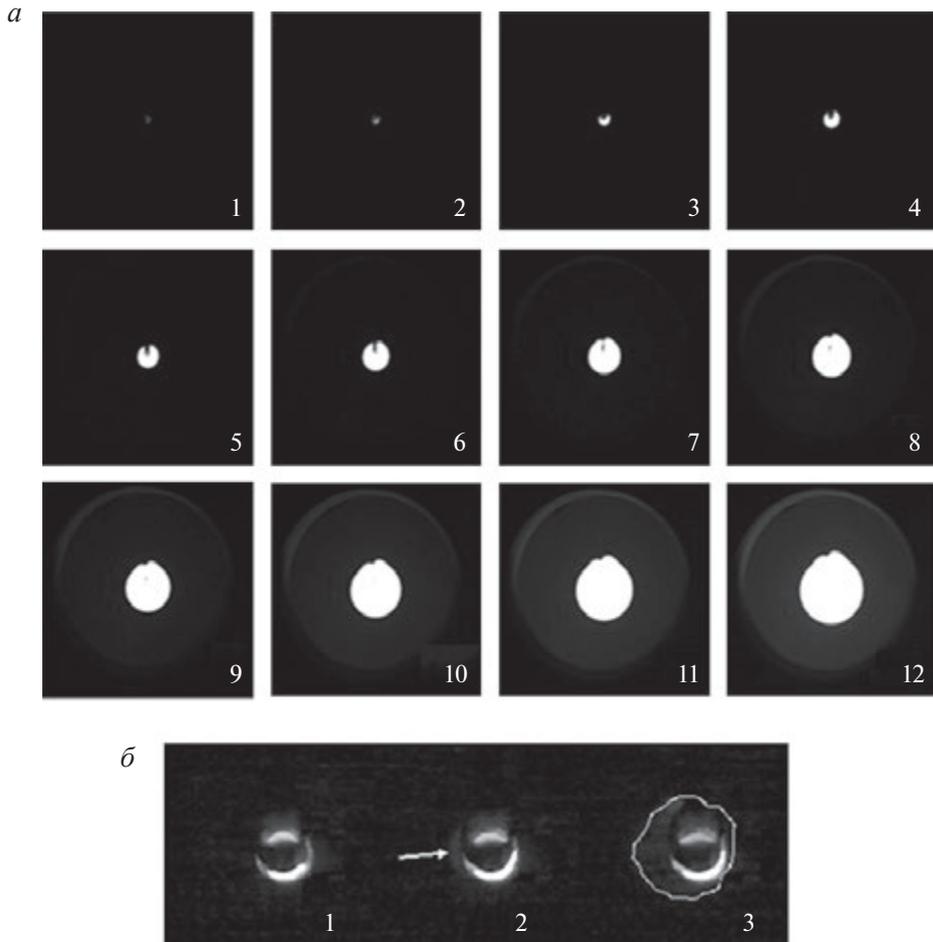
б) НПКВ определяли при подходе «сверху вниз»: при более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой воспламенение отсутствовало; температуру снижали с шагом  $10^\circ$ . Очевидно, что предельное значение воспламенения, измеренное над проволокой, которую не обрабатывали воспламенениями (ВПКВ), выше, чем значение НПКВ. Каждое значение предела каталитического воспламенения на приведенных ниже графиках, является средним арифметическим из 6 экспериментальных значений.

Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

### Результаты и обсуждение

Эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смесей  $12\div 20\%$   $D_2$  + воздух над Pd с использованием высокоскоростной камеры Photron FASTCAM SA-Z (рис. 3.2) показали, что первичный очаг воспламенения возникает на поверхности каталитической проволоки в течение  $\sim 1$  мс (второй кадр на рис. 10, б). В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение первичного центра изменяется, при этом видимая скорость распространения фронта сферического пламени при горении дейтерия в  $\sim 3$  раза ниже, чем при горении водорода над палладием [14].

На рис. 3.3 представлены типичные результаты одновременной регистрации изменений давления и температуры (температуру оценивали из измерения сопротивления проволоки Pd) при воспламенении 17% смеси  $D_2$  + воздух при  $79.7^\circ C$ . Согласно рис. 3.3, общее давление в реакторе достигает требуемого давления перед воспламенением; т.е. каталитическое воспламенение происходит после того, как давление газа установилось. Температуру калибровали путем изменения температуры реактора, в котором находилась каталитическая проволока. Из сказанного следует, что температура, измеренная с помощью проволоки, является нижним пределом реальной температуры первичного очага каталитического воспламенения. Поскольку каталитическая проволока нагревается неравномерно из-за локальности первичных центров воспламенения и отвода тепла в местах пайки, зависимость сопротивления от времени запаздывает по сравнению с давлением. Вертикальный отрезок этой зависи-



**Рис. 3.2.** *a* – Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси 20%  $D_2$  + воздух над Pd, 5000 кадров в секунду,  $T_0 = 120^\circ C$ ,  $P_0 = 1.75$  атм;  
*б* – высокоскоростная съемка развивающегося каталитического воспламенения смеси 20%  $D_2$  + воздух над Pd, камера Photron FASTCAM SA-Z,  $T_0 = 97.1^\circ C$ ,  $P_0 = 1.75$  атм. Три кадра увеличенного изображения: перед воспламенением и 1 мс и 2 мс от момента воспламенения, первичный очаг воспламенения показан стрелкой. На третьем кадре отмечена область горения

мости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Перед воспламенением на температурной кривой наблюдается медленный рост, который не сопровождается изменением давления, т.е. не связан с изменением температуры. Это означает, что изменение сопротивления проволоки связано с изменением состава поверхности, т.е. Pd проволока выступает в качестве химического сенсора.

Было установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух над палладием в исследуемом интервале температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки докрасна в течение нескольких минут.

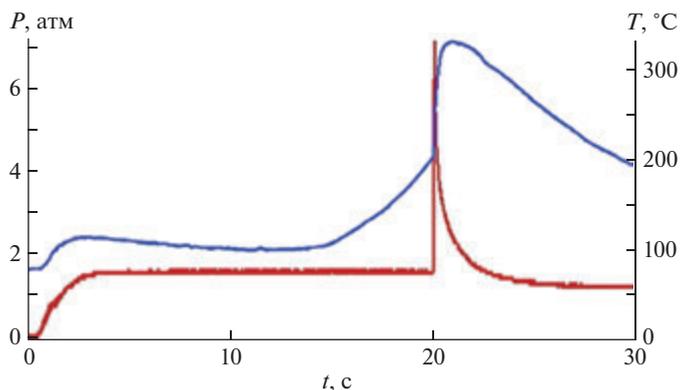


Рис. 3.3. Одновременная регистрация изменений давления и средней температуры проволоки Pd во время воспламенения смеси 17%  $D_2$  + воздух;  $T_0 = 79.7^\circ C$ ,  $P_0 = 1.8$  атм

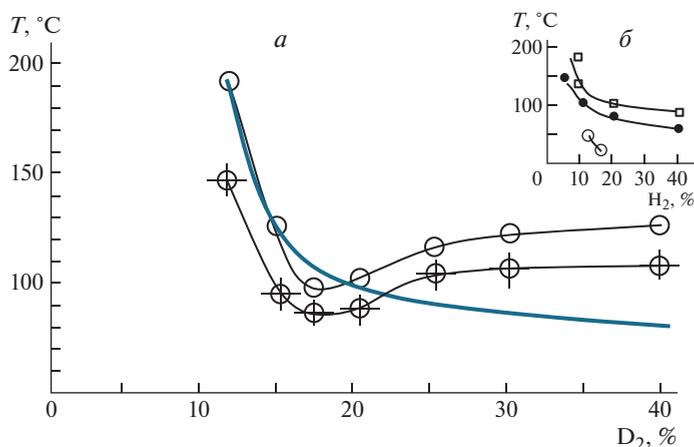


Рис. 3.4. Экспериментальные зависимости ВПКВ и НПКВ:  
*a* – над Pd от  $D_2$  в смеси: пустые кружки обозначают ВПКВ, перечеркнутые кружки – НПКВ;  
*б* – квадраты – ВПКВ смеси  $H_2$  – воздух над Pd, заполненные кружки – ВПКВ смеси  $H_2$  – воздух над Rh [14], пустые кружки – ВПКВ смеси  $D_2$  – воздух над Pd

Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси  $D_2$  + воздух Pd проволоку выдерживали в реакторе, заполненном 500 Торр  $D_2$ , в течение 2 ч. Зависимости ВПКВ (кружки) и НПКВ (перечеркнутые кружки) от содержания  $D_2$  представлены на рис. 3.4, *a*. На рис. 3.4, *б* представлены ВПКВ смеси  $H_2$  – воздух над Pd (квадраты), ВПКВ смеси  $H_2$  – воздух над Rh [14, 39] – заполненные кружки, ВПКВ смеси  $D_2$  – воздух над Rh (пустые кружки).

Как видно на рис. 3.4, *a, б*, ВПКВ смесей  $D_2$  + воздух над Rh заметно выше, чем ВПКВ смесей  $D_2$  – воздух над дейтеридом родия; но заметно ниже, чем ВПКВ смесей  $H_2$  – воздух над гидридом палладия, что согласуется с данными, полученными ранее при давлениях ниже атмосферного [4]. Рис. 3.4, *a* показывает, что температурные зависимости верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения  $D_2$  – воздух над Pd имеют отчетливые минимумы,

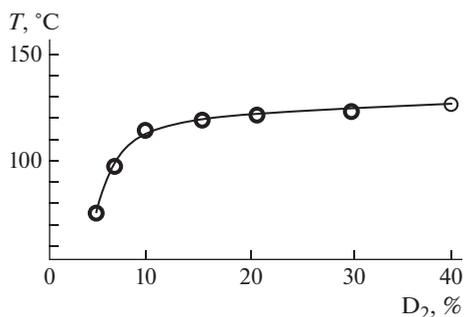


Рис. 3.5. Экспериментальные зависимости ВПКВ смеси 40%  $((1-x)H_2 + xD_2)$  с воздухом от содержания дейтерия  $x$  в смеси

которые указывают на более сложный механизм каталитического процесса. Следовательно, соотношение Аррениуса  $\ln[H_2]_{lim}$  от  $1/T$ , предложенное в [14], в принципе не может быть выполнено.

Отметим, что зависимости ВПКВ смесей  $H_2$ -воздух над гидридом палладия не имеют экстремумов и удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса [4]. Это означает, что наличие минимумов на рис. 3.4, *a* обусловлено изменением свойств поверхности, представляющей собой систему Pd–D. На рис. 3.4, *a* жирной кривой представлена аррениусова зависимость с эффективной энергией активации поверхностной реакции 2 ккал/моль (близкой к измеренной для смесей водород-воздух [4]). Сравнение этой кривой с экспериментом позволяет сделать вывод, что в области объемных содержаний дейтерия 15–17% ВПКВ и НПКВ увеличиваются, т.е. химическая активность поверхности уменьшается. Из рис. 3.1 видно, что при увеличении содержания дейтерия в палладии изменяется фазовый состав в системе Pd–D и более химически активный  $\beta$ -Pd<sub>2</sub>D исчезает, т.е. химическая активность поверхности (считаем, что поверхностный состав соответствует объемному) уменьшается, что качественно согласуется с экспериментальными закономерностями.

Обратный изотопный эффект проиллюстрирован на рис. 3.5, на котором представлены экспериментальные зависимости ВПКВ смеси 40%  $((1-x)H_2 + xD_2)$  с воздухом от содержания дейтерия  $x$  в смеси, т.е. для каждой точки суммарное содержание изотопов водорода составляет 40%. Следует отметить, что скорость изотопного обмена в исходных смесях невелика; в эквимольной смеси концентрация HD не превышает 5% через 5 суток после смешения, поэтому смеси состоят из чистых изотопов [37, 38]. Из рис. 3.5 видно, что величина ВПКВ таких смесей до содержаний 10% дейтерия близка к ВПКВ 40% дейтерия без водорода (пустая точка). Это означает, что при каждом напуске газа перед воспламенением более быстро диффундирующий дейтерий занимает свободные места в поверхностном слое; вклад водорода становится заметным только при его содержании 90%.

### Резюмируем полученные результаты

В настоящем параграфе установлено, что первичный очаг воспламенения смеси дейтерий – воздух над металлическим палладием возникает на поверх-

ности катализатора. Показано, что температурные зависимости пределов каталитического воспламенения смесей водород/дейтерий – воздух над палладием определяются скоростями диффузии дейтерия и водорода в палладию и различной реакционной способностью фаз в системе палладий – дейтерий.

#### § 4. Каталитическое воспламенение смесей дейтерий – метан – воздух над металлическим палладием при давлении до 2 атм

Как мы упоминали выше, развитие технологии каталитически стабилизированного горения  $CS$  требует разработки катализаторов с повышенной активностью и термической устойчивостью. Для этого необходимо знание природы каталитических поверхностных процессов, установление детального низкотемпературного гомогенного кинетического механизма и его взаимосвязи с механизмом гетерогенных химических превращений на катализаторе. Интерес к процессам каталитического окисления постоянно растет в связи с широкими перспективами использования этой технологии при использовании каталитических соединений в транспортных средствах [40], для снижения концентрации метана в воздухе [40], в системах генерации электроэнергии [41]. Вопрос обеспечения технологической безопасности на атомных электростанциях с использованием каталитических камер дожигания водорода является также весьма актуальным [33]. В этой связи установление закономерностей каталитического воспламенения двух более легких изотопов водорода (протия и дейтерия) над благородными металлами на примере родия и палладия представляет научный интерес для выявления детальных химических механизмов практически важных гомогенных и гетерогенных процессов, происходящих с участием этих простейших видов топлива.

Таким образом, необходимо исследование химических свойств изотопов, растворенных в родии и палладию, в частности установление роли гидридов и дейтеридов благородных металлов в процессах горения водорода и дейтерия, в том числе при наличии углеводородных добавок.

В § 3 было установлено, что первичный очаг воспламенения смеси дейтерий – воздух над металлическим палладием возникает на поверхности катализатора. Показано, что температурные зависимости пределов каталитического воспламенения смесей водород/дейтерий – воздух над палладием определяются скоростями диффузии дейтерия и водорода в палладию и различной реакционной способностью фаз в системе палладий – дейтерий, что значительно усложняет исследование этой системы по сравнению с системами палладий – водород и родий – водород.

Установлено, что в реакторе, обработанном воспламенениями смеси  $70\%H_2 + 30\%CH_4 +$  воздух, температура воспламенения над поверхностью родия составляет  $62^\circ C$ . Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород – метан. Обнаружен критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс происходит при содержании  $45\% H_2$ , но отсутствует при содержании  $H_2 \leq 40\%$ . Если  $H_2 \leq 40\%$ , происходит только медленная поверхностная реакция [9]. Обнаружено, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего пределов окисления смесей  $H_2 + CH_4$

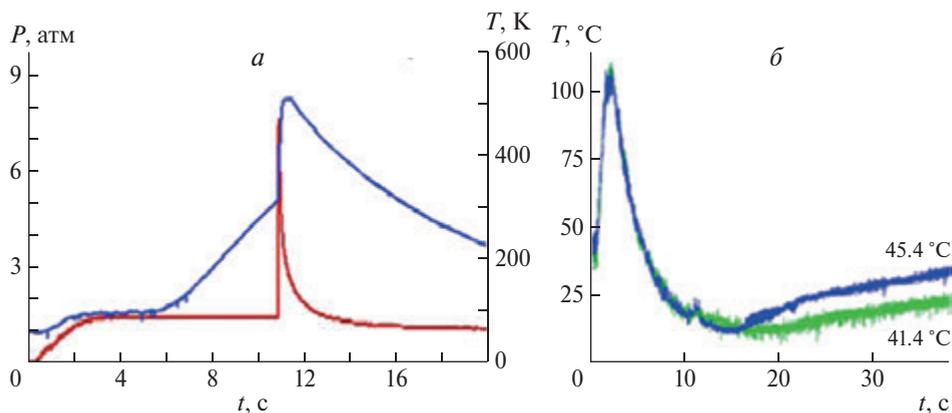
в области линейности зависимостей  $\ln(\text{H}_2)_{\text{lim}} - 1/T$  примерно равны ( $2.5 \pm 0.6$ ) ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения, почти наверное, одинаковы.

Данные о каталитическом воспламенении смесей  $\text{D}_2 + \text{CH}_4 + \text{воздух}$  в литературе отсутствуют.

Целью настоящего параграфа являлось экспериментальное определение температур каталитического воспламенения смесей ( $60 \div 90\% \text{D}_2 + 40 \div 10\% \text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью металлического палладия (Pd) при давлениях  $1 \div 2$  атм в температурном диапазоне  $20 \div 300^\circ\text{C}$  в статических условиях, чтобы установить каталитическую эффективность Pd, его особенности как инициатора горения и выявить факторы, определяющие значения пределов каталитического воспламенения в исследуемых условиях.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в статических условиях с газовыми стехиометрическими смесями ( $60 \div 90\% \text{D}_2 + 40 \div 10\% \text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью Pd при  $150 \div 300^\circ\text{C}$ . Стехиометрический состав рассчитывали для суммы топлив. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и оптическим сапфировым окном в одной из крышек [42]. Точность измерения температуры внутренней поверхности реактора составляла  $0.3^\circ\text{C}$ . Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Регистрацию воспламенения и распространения пламени проводили с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров –  $1200 \text{c}^{-1}$ ). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [43]. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КАРАТ ДИ, сигнал с которого подавали на АЦП преобразователь и компьютер. Для осуществления каталитического воспламенения использовали проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм), которую располагали в геометрическом центре реактора. На этой проволоке происходило воспламенение газовой смеси, при этом температуру проволоки измеряли, включая ее в качестве плеча моста Уитстона и калибруя предварительно по температуре. Сигнал также подавали на АЦП преобразователь и компьютер. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ определяли как значение температуры первого воспламенения при заданном давлении при подходе со стороны низких температур в не обработанном воспламенениями сосуде. Нижний предел каталитического воспламенения НПКВ определяли как среднее между двумя значениями температуры, при большем из которых воспламенение наблюдалось, а при меньшем – отсутствовало в обработанном сосуде. Временем задержки воспламенения  $\tau$  считали время между окончанием напуска газа и началом воспламенения по кривой давления. Общее давление в реакторе контролировали с помощью образцового вакуумметра, а давление в буферном объеме контролировали с помощью образцового манометра. Использовали химически чистые газы и 99,85% Pd.



**Рис. 4.1.** Одновременная регистрация давления (красная кривая) и средней температуры проволокой Rh/Pd (синяя кривая) при каталитическом воспламенении смеси (80% D<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>) стехиом+ воздух, P<sub>0</sub> = 1.7 атм.

*a* – выше НПКВ T<sub>0</sub> = 54 °С, *б* – ниже НПКВ

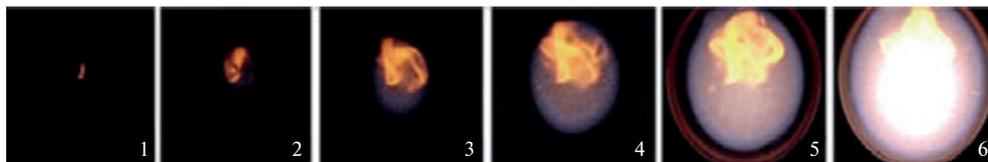
## Результаты и обсуждение

На рис. 4.1, *a*, *б* приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (*a*) и изменения сопротивления Rh/Pd проволоки при воспламенении (80% D<sub>2</sub> + 20% CH<sub>4</sub>)<sub>стехиом</sub> + воздух *a*) выше НПКВ (53 °С) и *б*) ниже НПКВ при P<sub>0</sub> = 1.7 атм. Как видно из рис. 4.1, *a*, общее давление в реакторе достигает 1.7 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Поскольку каталитическая проволока не прогревается однородно за счет теплоотвода в местах пайки, то ее зависимость сопротивления от времени несколько более запаздывает по сравнению с кривой давления. Вертикальный отрезок этой зависимости соответствует изменению сопротивления в момент воспламенения. Из рис. 4.1, *б* видно, что вблизи НПКВ, но ниже его (41.4 и 45.4 °С) температура после напуска горючей смеси (t > 15 с) начинает расти, причем, чем ближе к НПКВ, тем заметнее рост температуры, но воспламенение отсутствует.

Отметим, что предельное значение температуры воспламенения ВПКВ, измеряемое на проволоке, которая не обрабатывалась воспламенениями, выше, чем значение, измеряемое при подходе сверху вниз (НПКВ); то же самое относится к периодам задержки воспламенения. ВПКВ является обратимым: после обработки реактора воздухом или O<sub>2</sub> предел воспламенения возвращается к значению, соответствующему подходу по температуре снизу вверх.

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смеси дейтерий – метан – воздух над поверхностью Pd показали, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности проволоки (рис. 4.2) [44]; в последующих экспериментах в тех же условиях место возникновения исходного центра изменяется [4].

Из рис. 4.2 видно, что при инициировании Pd проволокой горение сопровождается оранжевым свечением, при этом указанное свечение распространяется неоднородно и независимо от сферического фронта пламени. Была сделана по-



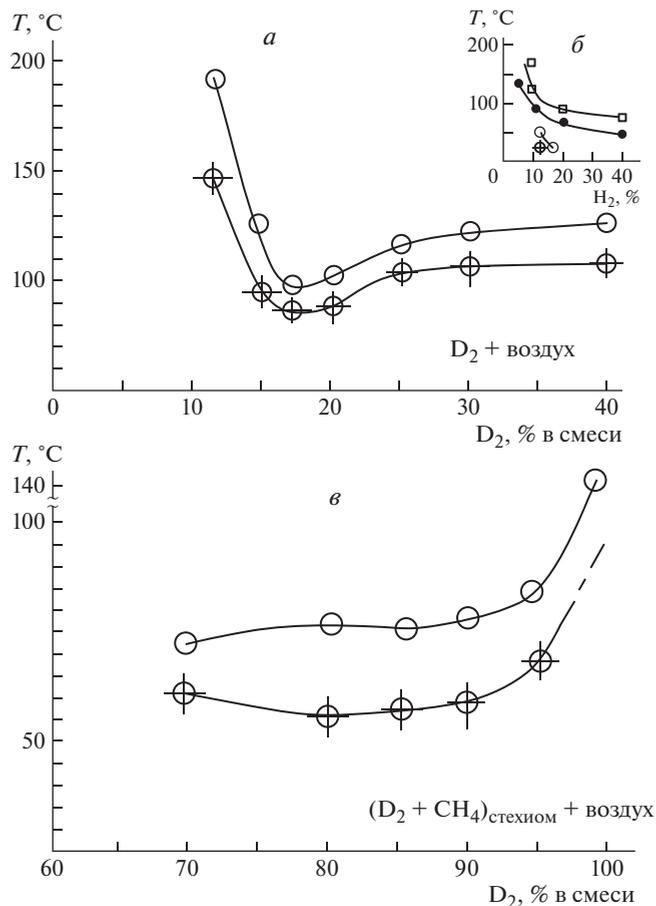
**Рис. 4.2.** Высокоскоростная цветная регистрация воспламенения и распространения пламени в смеси 70%  $D_2$  + 30%  $CH_4$  + воздух над проволокой Rh/Pd,  $1200\text{ c}^{-1}$ ,  $P_0 = 1.7\text{ атм}$ ,  $T_0 = 71.1\text{ }^\circ\text{C}$ . Цифры на каждом кадре соответствуют последовательным номерам видеоизображений во время воспламенения

пытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. Была обнаружена повышенная интенсивность полос воды в области 950–1000 нм по сравнению с интенсивностью излучения при воспламенении  $D_2$  + воздух. Это указывает на возникновение дополнительного источника возбужденных молекул  $D_2O$ . Кроме того, как видно на рисунке, оранжевый поток частиц движется вверх, и это означает, что частицы являются макроскопическими и они горячие. Из последовательности кадров хорошо видно, что эти частицы возникают в непосредственной близости от поверхности металлического палладия. Таким образом, можно предположить, что мы наблюдаем Pd-содержащие частицы, которые возникают в процессе травления поверхности Pd атомами дейтерия, т.е. катализатор Pd расходуется в реакции химического травления с активными промежуточными продуктами пламени. Такое травление мы наблюдали ранее при воспламенении смесей (30÷60%  $H_2$  + 70÷40%  $CH_4$ ) + воздух над поверхностью палладия [14].

Таким образом, термическое/каталитическое воспламенение над благородным металлом определяется реакциями адсорбированных активных центров на поверхности. Их скорость зависит как от концентрации поверхностных дефектов с избытком свободной энергии, так и природы катализатора. Весь процесс воспламенения состоит из стадий прогрева проволоки каталитической реакцией, локального зажигания нагретой поверхностью и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности меняется от одного воспламенения к другому.

На рис. 4.3 приведены опытные зависимости температур ВПКВ и НПКВ над палладием для газовых смесей *a* –  $D_2$  – воздух, *б* –  $H_2$  – воздух (приведенные для сравнения), *в* –  $(D_2 - CH_4)_{\text{стехиом}}$  – воздух от содержания  $H_2$  или  $D_2$  в смеси.  $P_0 = 1.7\text{ атм}$ . Крестики на символах соответствуют НПКВ.

Области каталитического воспламенения смесей (70–90%  $D_2$  + 30–10%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух над металлическим палладием представлены на рис. 4.3, *в* в координатах давление – содержание дейтерия. При этом имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при 70%  $D_2$ , но он отсутствует при  $\geq 65\%$   $D_2$ . При содержании  $D_2 \leq 5\%$  происходит только медленная поверхностная реакция, при которой резкий рост давления и воспламенение отсутствуют: Pd проволока остается ярко-красной в течение нескольких минут.



**Рис. 4.3.** Экспериментальные зависимости температуры ВПКВ и НПКВ над палладием газовых смесей:

*a* –  $D_2$  – воздух, *б* –  $H_2$  – воздух, см. предыдущий параграф, *в* –  $(D_2 + CH_4)_{\text{стехиом}}$  – воздух от содержания  $H_2$  или  $D_2$  в смеси.  $P_0 = 1.7$  атм. Крестики на символах обозначают НПКВ. НПКВ на рисунке 4.3, *в* составляет  $120^\circ\text{C}$ , на рисунке не указан

Для смеси  $(D_2 + CH_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  значения ВПКВ и НПКВ сначала уменьшаются с понижением температуры, затем в интервале 70–90% пределы воспламенения постоянны и затем объемное горение резко обрывается, воспламенение сменяется разогревом каталитической проволоки. С повышением же температуры скорость реакции на поверхности увеличивается, что приводит к увеличению степени превращения горючей смеси; таким образом, содержание топлива в смеси уменьшается и, следовательно, значения ВПКВ и НПКВ увеличивается, поскольку смесь становится более бедной горючим, что аналогично явлению, описанному для системы  $(H_2 + CH_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  в [14]. В [14] приллюстрировано возникновение пределов каталитического воспламенения по температуре с использованием уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [45, 46].

Напомним читателю основные особенности расчетной модели, описанной в главах 3, 4. Приближение малого числа Маха получают из уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды, когда каждая переменная разложена в ряд по  $gM^2$ , где  $\gamma$  – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме,  $M$  – число Маха. Для каждой переменной оставлен только член самого низкого порядка, за исключением давления  $P$ , которое делится на две составляющие: термодинамическое давление  $P_0(t)$ , однородное в пространстве, и гидродинамическое давление  $p_2(x, y, t)$ . Таким образом,  $P = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$ ,  $P_0(t)$  – статическое давление,  $p_2$  – динамическое давление,  $\rho$  – плотность,  $T$  – температура, давление  $P$  и концентрация  $C$  являются безразмерными с их начальными значениями  $\rho_0, T_0, P_0 = \rho_0 R T_0, C_0$ . Эта система уравнений представлена в главах 3 и 4 и описывает распространение пламени в двумерной области. Индексы  $t, x, y$  означают дифференцирование по  $t, x, y$ .

Простое уравнение Аррениуса в наборе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха было заменено следующими (см. также главу 3 § 5):

$$\begin{aligned} \rho(C_t + vC_r + uC_z) &= \nabla^2 C - \beta_0 n W \\ \rho(n_t + vn_r + un_z) &= \nabla^2 n + 2\beta_0 n W \\ W &= C \exp(\zeta - \zeta/T) \quad \text{объемная реакция} \\ W_1 &= C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \quad \text{поверхностная реакция.} \end{aligned}$$

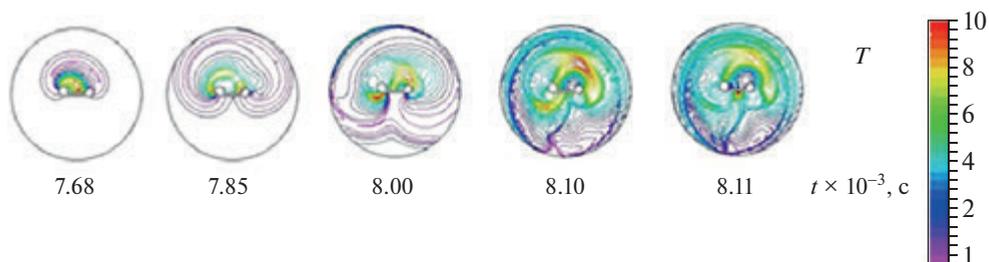
Также была учтена скорость  $W_2$  образования ультрадисперсных частиц, которые возникают в процессе травления поверхности Pd атомами дейтерия:

$$W_2 = C \exp(\zeta_2 - \zeta_2/T).$$

Поскольку скорость процессов конденсации очень велика [47] то в модели  $W_2$  определяется скоростью химической реакции:

$$\rho(A_t + vA_r + uA_z) = \Delta^2 A - \beta_0 n W_2.$$

$\beta_0$  – кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкёлера (см. также главу 3 § 5). Химическая экзотермическая реакция разветвления происходит на внутренних границах области (на границах «провонок»). Граничные условия принимают вид  $T_t = \alpha \beta_1 W_1$  (тепловыделение;  $\beta_1$  характеризует зависимость тепловыделения от концентрации,  $\alpha = 1$  для однородной поверхности),  $n_t = \alpha \beta_0 W_1$  (разветвление или продолжение цепей на поверхности),  $A_t = \alpha \beta_2 W_2$  (образование ультрадисперсной фазы)  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\beta$  – масштабный коэффициент, который определяет продолжительность вычислений. На стенках реактора  $n = 0$  (обрыв цепи на поверхности),  $u = 0, v = 0, \rho_x = 0, C_x = 0, T_x = T_0$ , где  $x$  – безразмерная координата, нижние индексы обозначают частные производные. Предполагали, что параметры равны  $z = 7.5$  (порядок величины энергии активации реакций разветвления объемного окисления метана [21]),  $z_1 = 1.5$  (оценка величины энергии активации поверхностного процесса [22]),  $z_2 = 9$ .  $b_0 = b_2 = 0.15, b_1 = 0.22$ , коэффициент диффузии  $D_n = 0.9$ .



**Рис. 4.4.** Изменение безразмерной температуры  $T$  в ходе каталитического воспламенения. Учет на термонейтральная реакция образования дисперсных частиц

Начальная температура газа определялась исходными условиями:  $T_0 = 1$  для темновой реакции,  $T_0 = 2$  для обеспечения воспламенения.

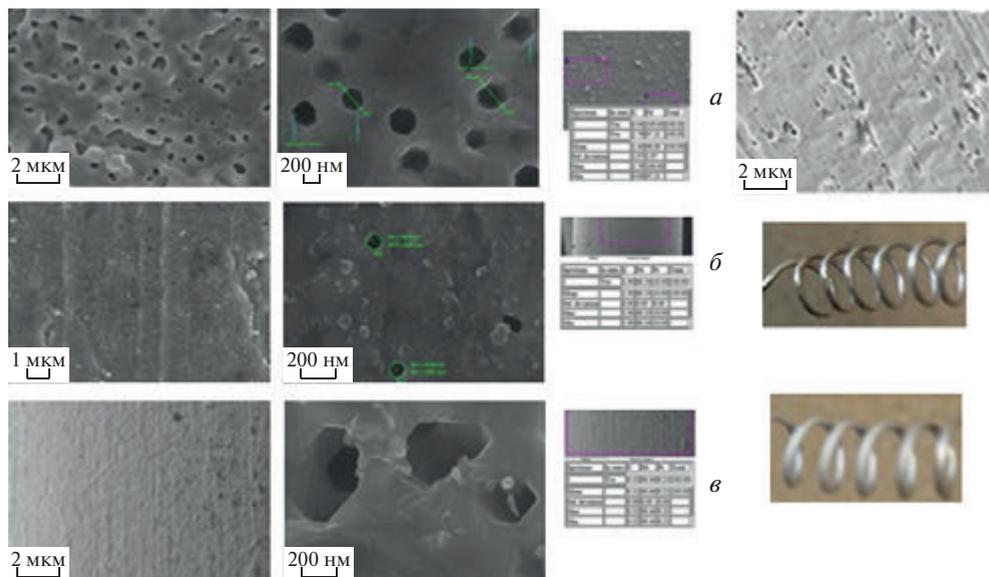
Решение задачи осуществляли методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996-2008, PDE Solutions Inc [48]. Результаты расчета показаны на рис. 4.4. Как видно из рисунка, на котором представлено изменение безразмерной температуры в ход каталитического воспламенения, наблюдаемая особенность каталитического воспламенения, а именно образование хаотических структур нагретых дисперсных частиц качественно согласуется с экспериментом и определяется особенностями тепловыделения и переноса массы в реагирующем газе.

### Резюмируем полученные результаты

Впервые экспериментально определены температуры каталитического воспламенения смесей ( $60 \div 90\% \text{D}_2 + 40 \div 10\% \text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух над поверхностью металлического палладия (Pd) при давлениях  $1 \div 2$  атм в температурном диапазоне  $20 \div 300^\circ\text{C}$  в статических условиях. Установлены границы области каталитического воспламенения смесей ( $70\text{--}90\% \text{D}_2 + 30\text{--}10\% \text{CH}_4$ )<sub>стехиом</sub> +  $\text{O}_2$  над металлическим Pd. При этом имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при  $70\% \text{D}_2$ , но он отсутствует при  $\geq 65\% \text{D}_2$ . При содержании  $\text{D}_2 \leq 5\%$  происходит только медленная поверхностная реакция. С использованием безразмерных уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха качественно проиллюстрировано образование сложных структур нагретых дисперсных частиц, которое определяется особенностями тепловыделения и переноса массы в реагирующем газе.

## § 5. Изменение морфологии поверхности благородных металлов под действием воспламенений смесей $\text{H}_2/\text{D}_2$ – воздух

Нами было ранее показано в [14], что при введении катализатора в горючую смесь возникают новые критические явления, а именно пределы каталитического воспламенения по температуре и давлению, которые определяются состоянием и историей поверхности катализатора. Возникает еще одно явление, которому пока не уделяется достаточно внимания: зависимость состояния поверхности катализатора от обработки поверхности воспламенениями горючей



**Рис. 5.1.** SEM микрофотографии поверхностей благородных металлов:

*а* – палладиевая фольга (длина 80 мм, ширина 1 мм и толщина 0.066 мм). Справа – микрофотография исходной фольги, система  $H_2$  – воздух;

*б* – проволока из сплава 90% Pd + 10% Pt (длина 80 мм, диаметр 0.3 мм), система  $D_2$  – воздух, поверхность имеет металлический блеск (фото справа);

*в* – проволока из сплава 90% Pd + 10% Pt (длина 80 мм, диаметр 0.3 мм), система  $D_2$  – воздух, поверхность выглядит мутной (фото справа).

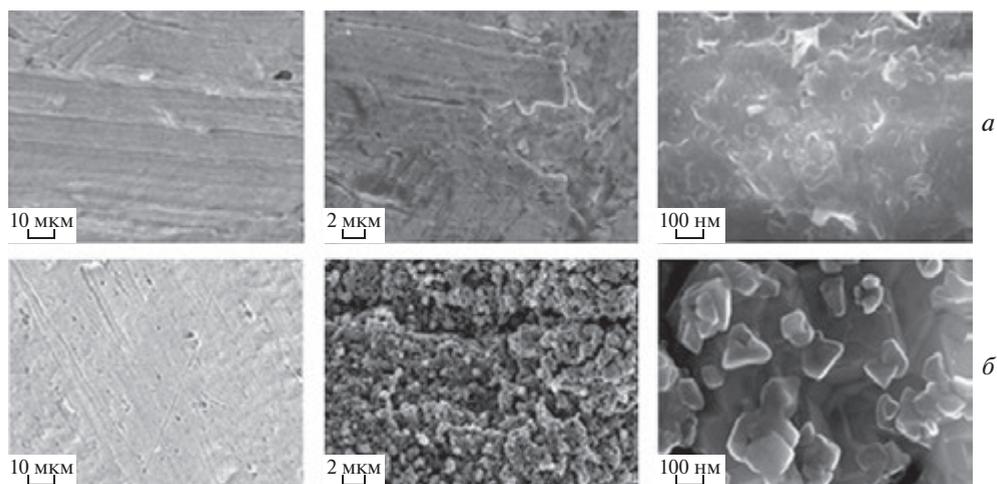
Центральный столбец – внешний вид и РФА анализы обработанных воспламенениями образцов

газовой смеси, проявляющаяся в том, что каталитическая активность необработанной поверхности заметно отличается от каталитической активности поверхности, над которой проводились воспламенения. В предыдущих параграфах было показано, что состояние поверхности благородного металла играет ключевую роль меры эффективности катализатора, при этом активность поверхности определяется ее предысторией (например, обработана поверхность воспламенениями или нет), фазовыми состояниями системы  $D_2$  – благородный металл и морфологией каталитической поверхности. Изучению последнего фактора и посвящен данный параграф.

Изменение морфологии поверхности под влиянием воспламенений в системе  $H_2$  – воздух и  $D_2$  – воздух исследовали методом электронной микроскопии, комбинированной с РФА, а именно с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения (SEM) Zeiss Ultra Plus (Германия), оснащенного пультом рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

Была изучена морфология проволок Pt, Rh/Pd и Pd до и после ~100 воспламенений (при начальном давлении 1.7 атм). Результаты исследования методом электронной спектроскопии представлены на рис. 5.1.

На рис. 5.2 представлены результаты исследования морфологии проволок Pt (*а*) и Rh/Pd (*б*) до и после ~100 воспламенений (при начальном давлении 1.7 атм).



**Рис. 5.2.** SEM микрофотографии поверхностей благородных металлов:  
*a* – Платиновая проволока (длина 80 мм, диаметр 0.3 мм), система  $H_2$  – воздух,  
*б* – Проволока Rh/Pd (15 мкм электролитически осажденного родия на проволоке Pd длиной 80 мм, диаметром 0.3 мм), система  $H_2$  – воздух. Слева – морфология исходных образцов

Как видно из рис. 5.1, 5.2, не обработанные воспламенениями образцы представляют собой поверхность со следами прокатки (рис. 5.1, *a*, справа, рис. 5.1, *б*, *в*, центральный столбец).

В образцах Pd и Pd-содержащих образцах, обработанных воспламенениями, развиваются дефекты в виде отверстий (рис. 5.1, 1-е и 2-е кадры слева). Их глубина достигает  $< 1 \mu\text{м}$  в случае проволоки Pd и 90% Pd + 10% Pt. Эти дефекты, как видно, сосредоточены на фигурах травления; травящие вещества, очевидно, являются активными промежуточными продуктами окисления  $H_2$ , атомами H и O радикалами OH. Как видно на рисунке, взаимодействие реакции  $2H_2 + O_2$  с Pd более выражено по сравнению с поверхностью Rh.

В [14] дисперсные частицы предположительно PdO наблюдали с помощью скоростной цветной кинематографии. Частицы образуются в процессе окисления поверхности Pd; они частично разлагаются до Pd и  $O_2$  при температуре продуктов горения. Это означает, что катализатор (Pd) расходуется в реакции химического травления, скорее всего, с указанными выше активными промежуточными продуктами пламени; скорость этого процесса заметно меньше, чем в случае Pt. Таким образом, в ходе обработки воспламенениями площадь поверхности палладиевого катализатора сначала увеличивается, затем после  $\sim 300$  воспламенений палладиевая фольга (в наших условиях длина 80 мм, ширина 1 мм и толщина 0.066 мм) истончается в некотором локальном участке размером  $\sim 4$  мм, фольга рвется и катализатор выходит из строя. Это ограничивает возможное применение палладия в устройствах зажигания.

Как показано в [49], родий при нагревании на воздухе обладает своеобразным поведением. При температуре от 600 до 800 °C на его поверхности образуется оксидная пленка  $Rh_2O_3$ . Когда температура повышается с 800 до 1000 °C, оксидная пленка на поверхности родия снова разлагается на металл

и кислород. Таким образом, хотя при  $600\div 800\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности Rh образуется оксидная пленка  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , но при повышении температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  оксидная пленка на поверхности Rh снова разлагается с образованием металла; поверхность не меняет свой состав [49]. Это означает, что Rh расходуется в наименьшей степени в реакции с промежуточными продуктами процесса горения; это согласуется с микрофотографиями, представленными на рис. 5.2, б. Из рис. 5.2, б видно, что родий практически не травится промежуточными продуктами горения, но рекристаллизуется, при этом глубина рекристаллизованного слоя родия не превышает 2 мкм (средний и правый кадры рис. 5.2, б). С этим, видимо, связано отсутствие гистерезисов пределов каталитического воспламенения на поверхности родия [14].

Известно, что металлическая Pt при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  покрывается оксидом  $\text{PtO}_2$ , а именно как во время в течение периода задержки, а также после воспламенения быстро покрывается оксидом, т.е оксидный слой в процессе обработки воспламенением быстро восстанавливается [50]. Поэтому потеря веса платины в среде, содержащей кислород, при повышенных температурах ( $470\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$ ) объясняется образованием лабильных летучих оксидов платины с последующим осаждением платины на более холодных поверхностях в результате разложения оксидов. Это показано на иллюстрации (рис. 1), приведенной в [50]. На ней представлен платиносодержащий слой на футеровочном кирпиче CS реактора, извлеченного после продолжительной эксплуатации. Из иллюстрации видно, что черная оксидная пленка осаждается на более холодных краях, а кристаллическая платина осаждается на более горячей поверхности.

Это означает, что изменение внешнего вида поверхности не может быть надежно интерпретировано (рис. 5.2, а).

Резюмируя сказанное, можно отметить, что исследование морфологии катализатора на основе благородного металла дает полезную информацию о процессах, протекающих на его поверхности. Например, поскольку нагревание Pt и Pd в ходе каталитического горения сопровождается образованием летучих оксидов, то указанные катализаторы фактически все же расходуются и исчезают из зоны реакции; в условиях интенсивного горения катализатор существует конечное время, при этом площадь поверхности палладия возрастает за счет травления промежуточными продуктами горения. С другой стороны, высокая лабильность оксида родия приводит к тому, что этот оксид распадается практически сразу после образования, вследствие чего осуществляется рекристаллизация родия, а не его исчезновение из зоны реакции. Таким образом, родий является наиболее перспективным катализатором, потом следуют палладий и рутений [4] и, наконец, платина.

## **§ 6. Каталитическое воспламенение смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода и воздухом над поверхностью металлического палладия при давлениях 1–2 атм**

### **Аннотация**

*Экспериментальное выявление особенностей каталитического воспламенения благородными металлами смесей изотопов водорода (протия и дейтерия) с кислоро-*

дом или воздухом важно для установления детальных механизмов горения с участием этих видов топлива. Известно [14], что основные каталитические свойства родия и палладия определяются химическими свойствами изотопов, растворенных в этих металлах, а именно их гидридов и дейтеридов. Например,  $D_2$  является более эффективно, чем  $H_2$ , воспламеняется металлическим родием (т.е. гидридом родия) по сравнению с  $Pd$  (гидридом палладия) [14].

Использование экологически чистых источников энергии в последнее время актуально в связи с развитием водородной энергетики. Однако водород не является первичным источником энергии, а лишь энергоносителем, а переход на «водородную энергетику» связан не только с высокими капитальными и эксплуатационными затратами на его производство, но и со значительным дополнительным потреблением ископаемых ресурсов и, соответственно, дополнительными выбросами  $NO_x$  и полиароматических углеводородов в атмосферу. Поэтому глобальные позитивные экологические и экономические последствия такого перехода неочевидны [51]. Экологические преимущества перспективных топлив, тем не менее, надо использовать. Синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода) привлек внимание исследователей как еще один вид топлива. Это способ подачи топлива из синтез-газа в бензиновый двигатель для смешанного сжигания с целью улучшения сгорания и снижения нежелательных выбросов [22–24].

**Ключевые слова:** воспламенение, предел, дейтерий, водород, монооксид углерода, воздух, скоростная съемка.

Информация о реакции окисления смесей  $D_2$ -CO крайне скудна. Вайрс и др. [27] определили скорости пламени, расстояния тушения пламени и минимальные энергии воспламенения для «сухих» смесей  $2CO + O_2$ , содержащих некоторое количество  $H_2$  или  $D_2$ . Не было обнаружено изотопного влияния ни на энергии воспламенения, ни на расстояния тушения пламени.

Выше было установлено, что температурные зависимости нижнего предела каталитического воспламенения смесей  $D_2 + CO + \text{воздух}$  и  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях более 1 атм близки; температурные зависимости нижнего предела каталитического воспламенения дейтерия и водорода в смеси с CO также очень близки. Это связывается с тем, что поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается приблизительно в одинаковой степени при каждом последующем напуске горючей смеси. Первичный очаг воспламенения смеси  $D_2 + CO + \text{воздух}$  возникает на поверхности благородного металла; в последующих экспериментах при одних и тех же условиях место возникновения исходного очага меняется. Периоды задержки каталитического воспламенения только увеличиваются с понижением температуры, что связано с адсорбцией монооксида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе ВПКВ. При этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя CO при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу НПКВ. В NIR спектре пламен  $D_2 - CO - \text{воздух}$  и  $D_2 - \text{воздух}$  обнаружены широкие полосы паров тяжелой воды.

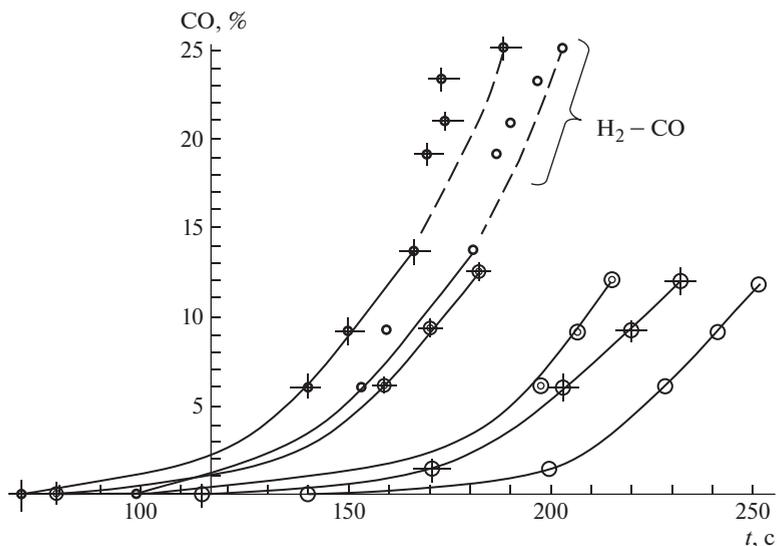
При использовании метода РФЭС для *in situ* исследования адсорбции и гидрирования СО на поверхности палладия было установлено [52], что адсорбированные молекулы оксида углерода ориентированы перпендикулярно поверхности. Как следствие, диссоциация СО на чистой поверхности палладия маловероятна. Активация и разрыв С–О связи возможны на поверхности палладия в присутствии водорода. Было показано, что уже при комнатной температуре в присутствии водорода на поверхностных дефектах палладия происходит активация С–О связи и образование атомов углерода. Так как палладий активен в реакциях гидрирования СО до метанола, наиболее вероятно образование промежуточных реакционных продуктов  $C_nH_xO$ , в которых активационный барьер разрыва С–О связи ниже, чем в молекуле СО.

Данный параграф посвящен экспериментальному исследованию каталитического горения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода в воздухе над металлическим палладием при общем давлении 1–2 атм и начальных температурах в диапазоне 25–300 °С с целью сравнения пределов и кинетики каталитического воспламенения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода в воздухе над поверхностями металлических палладия и родия при давлениях 1–2 атм и температурах 25–300 °С с использованием одновременной регистрации давления, сопротивления металлического образца и высокоскоростной киносъемки.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями (60–95%  $H_2/D_2$  – 5–40% СО)<sub>стехиом</sub> – воздух над металлическим палладием при давлении 1–2 атм и температуре в диапазоне 25–300 °С. Использовали описанную выше установку быстрого напуска с обогреваемым цилиндрическим реактором из нержавеющей стали с тангенциальным напуском газа. Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени производили с помощью высокоскоростной камеры CasioExilim F1Pro, чувствительной в диапазоне 420–740 нм, с разрешением 600 кадров в секунду. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и затем выполняли его покадровую обработку [14]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для напуска газа использовали электромагнитный клапан, который оставался открытым во время эксперимента. Давление при напуске и воспламенении газа регистрировали с помощью датчика KARAT DI. Проволоку Pd толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм использовали для каталитического воспламенения горючей смеси и для измерения температуры в качестве плеча моста Уитстона. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Пределы каталитического воспламенения определяли как среднее значение двух температур при постоянном давлении:

а) верхний предел каталитического воспламенения ВПКВ. При повышении температуры при более низкой температуре воспламенение отсутствовало, при более высокой температуре воспламенение происходило; температуру повышали с шагом 10°, ранее над проволокой из благородного металла никаких воспламенений не было;



**Рис. 6.1.** Пределы каталитического воспламенения в координатах: % CO в горючей смеси – температура °С.

Жирные кружки – смеси  $H_2 - CO$  воздух и  $D_2 - CO -$  воздух (8 кружков снизу) над родием, перечеркнутые кружки относятся к НПКВ.

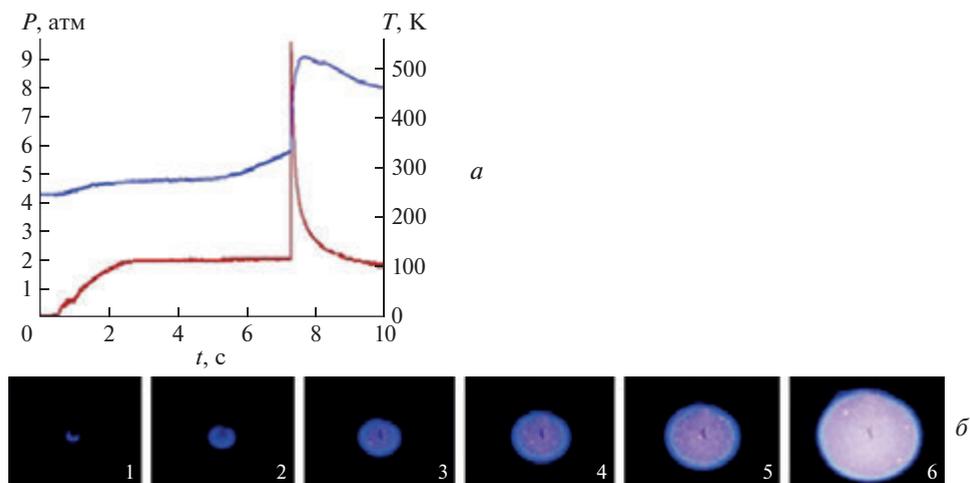
Пустые кружки – ВПКВ смесей  $D_2 - CO -$  воздух над палладием; пустые перечеркнутые кружки – НПКВ смесей  $D_2 - CO -$  воздух над палладием.

Пустые двойные кружки – ВПКВ смесей  $H_2 - CO -$  воздух над палладием; пустые перечеркнутые двойные кружки – НПКВ смесей  $H_2 - CO -$  воздух над палладием.  $P_0 = 1.75$  атм

б) Нижний предел каталитического воспламенения НПКВ. При понижении температуры при более высокой температуре происходило воспламенение, при более низкой – воспламенение отсутствовало; температуру уменьшали с шагом  $10^\circ$ . Очевидно, что предельное значение воспламенения, измеренное на проволоке, которая до этого не подвергалась воспламенению (подход «снизу вверх»), выше значения, измеренного при подходе «сверху вниз». Каждое значение предела каталитического воспламенения, приведенное на графиках ниже, является средним арифметическим из 6 экспериментальных измерений. Общее давление в реакторе контролировали с помощью вакуумметра, а давление в буферном объеме – с помощью манометра. Использовали химически чистые газы и 99,85% Pd.

### Результаты и обсуждение

На рис. 6.1 представлены зависимости ВПКВ и НПКВ от процентного содержания CO в горючем газе в смесях  $H_2 - CO$  воздух [42] и  $D_2 - CO -$  воздух (8 кружков снизу) над родием (жирные кружки), перечеркнутые кружки относятся к НПКВ; ВПКВ смесей  $D_2 - CO -$  воздух над палладием (пустые кружки); пустые перечеркнутые кружки – НПКВ смесей  $D_2 - CO -$  воздух над палладием; ВПКВ смесей  $H_2 - CO -$  воздух над палладием (пустые двойные



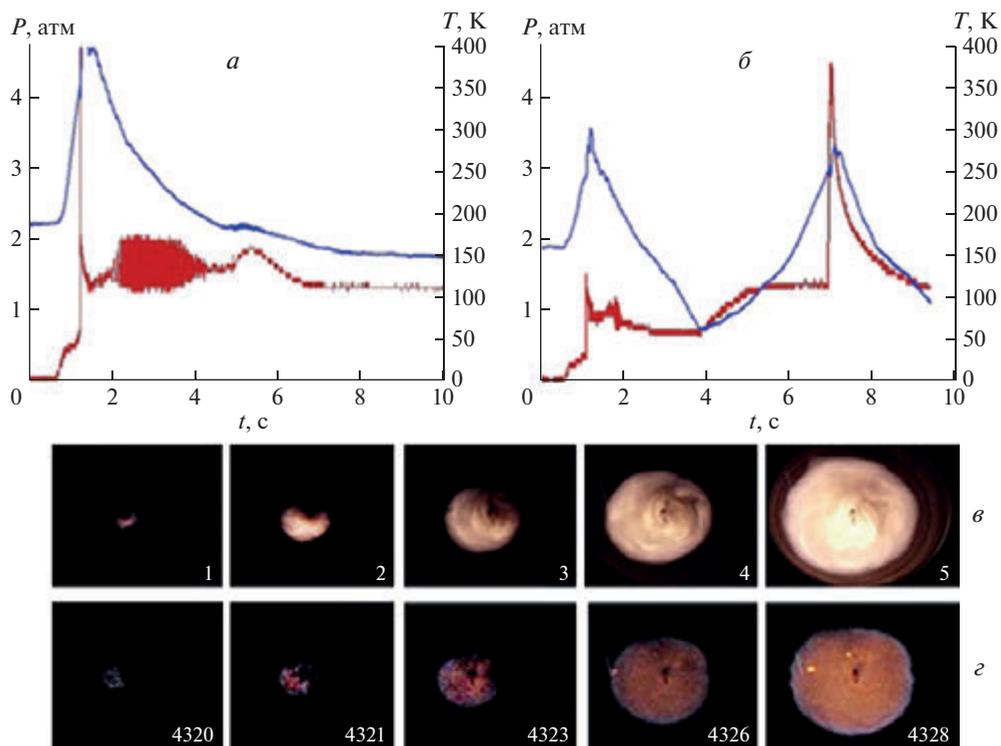
**Рис. 6.2.** *a* – Регистрация изменений давления и средней температуры во время каталитического воспламенения смеси  $(60\% \text{D}_2 + 40\% \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием. *б* – Высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси  $(60\% \text{D}_2 + 40\% \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием, 600 кадров в секунду,  $T_0 = 256^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1.8$  атм. Первый номер кадра соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения

кружки); пустые перечеркнутые двойные кружки – НПКВ смесей  $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{воздух}$  над палладием при  $P_0 = 1.75$  атм.

Чтобы получить воспроизводимые результаты, перед воспламенением смеси  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над Pd, использовали процедуру, описанную в [4]: проволоку выдерживали в реакторе, заполненном 500 Торр  $\text{D}_2$ , в течение 2 часов. Как видно из рис. 6.1, температурные зависимости ВПКВ и НПКВ каталитического воспламенения  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над металлическим родием (дейтеридом родия) в координатах  $\% \text{CO} - t_{\text{limit}}^\circ\text{C}$  очень близки к температурным зависимостям пределов каталитического воспламенения  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над родием; это означает, что механизмы каталитического воспламенения над родием для систем  $\text{H}_2 - \text{CO}$  и  $\text{D}_2 - \text{CO}$  при давлениях выше 1 атм качественно не различаются, а «аномальные изотопные эффекты» водорода и дейтерия [4] для родия, по-видимому, не имеют места.

Иная картина наблюдается в случае использования палладия для осуществления каталитического воспламенения: в координатах  $\% \text{CO} - t_{\text{limit}}^\circ\text{C}$  зависимости ВПКВ и НПКВ для систем  $\text{H}_2 - \text{CO}$  и  $\text{D}_2 - \text{CO}$  не коррелируют друг с другом, при этом зависимость для НКПВ  $\text{H}_2 - \text{CO}$  над палладием близка к ВКПВ  $\text{D}_2 - \text{CO}$  над родием, а зависимость для ВКПВ  $\text{H}_2 - \text{CO}$  над палладием близка к НКПВ  $\text{D}_2 - \text{CO}$  над палладием. Это может быть проявлением «аномальных изотопных эффектов», определяющих реакционную способность дейтерия над палладием по сравнению с водородом [4]. Полученные результаты требуют дальнейшего исследования.

На рис. 6.2а представлена осциллограмма одновременной регистрации сигналов от датчика давления и проволоки Pd в качестве плеча моста во время каталитического воспламенения смеси  $(60\% \text{D}_2 + 40\% \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием. Как видно на рис. 6.2, общее давление в ре-



**Рис. 6.3.** Регистрация изменений давления и средней температуры во время каталитического воспламенения смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием  $a - 190^\circ\text{C}$ ,  $b - 160^\circ\text{C}$ .

$b$  – высокоскоростная съемка каталитического воспламенения смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием, 600 кадров в секунду,  $T_0 = 160^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1.75 \text{ атм}$ , рис. 6.3, б. Первый номер кадра соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения в первой вспышке. Номер кадра 4320 соответствует моменту возникновения первичного очага воспламенения во второй вспышке

акторе достигает 1.8 атм к моменту воспламенения, т.е. напуск смеси завершен. Поскольку проволока Pd нагревается неравномерно [14], величина температуры, измеренная с помощью Pd проволоки, является нижней границей истинной температуры локального центра зажигания, который воспламеняет горючую смесь.

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения стехиометрических смесей  $(\text{D}_2 + \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием (типичный опыт приведен на рис. 6.2, б), показали, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности катализатора (кадр 1 рис. 6.2, б); в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного центра меняется.

Кинетика каталитического воспламенения смесей  $(\text{H}_2 + \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  качественно отличается от воспламенения смесей, содержащих дейтерий. На рис. 6.3, а, б представлена типичная осциллограмма одновременной регистрации сигналов от датчика давления и проволоки Pd в качестве плеча моста во

время каталитического воспламенения смеси  $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CO})_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над металлическим палладием при  $190^\circ\text{C}$  (а) и при  $160^\circ\text{C}$  (б). Как видно на рис. 6.3, а, б, каталитическое воспламенение смеси протекает в две стадии, при этом первая вспышка происходит в момент напуска горючего газа, когда общее давление в реакторе еще не достигает конечного значения (1.7 атм), и газ вращается после тангенциального напуска. Это воспламенение инициируется на поверхности катализатора (кадр 1 рис. 6.3, в). Такие короткие задержки воспламенения наблюдаются при воспламенении смесей водорода и синтез-газа с воздухом в стальном реакторе в установке быстрого напуска при  $700^\circ\text{K}$  [10]. Также в [53] указано, что скорость реакции окисления водорода в области 1 атм меняется скачкообразно в очень узком интервале температур  $1^\circ$ . Время задержки составляет менее 0.1 с, при этом воспламенение начинается на поверхности реактора. В рамках существующих представлений переход через критическое условие воспламенения должен сопровождаться значительным увеличением времени задержки воспламенения. Однако интервал в  $1^\circ$  очень мал, чтобы изменить скорость реакции на порядки. Объяснить такую резкую зависимость в рамках существующих представлений не представляется возможным. Можно предположить, что это связано с состоянием поверхности реактора при переходе через критическое условие.

Аналогичное явление мы наблюдаем на каталитической поверхности Pd при  $T_0 < 200^\circ\text{C}$ , причем только для каталитического горения смесей  $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{воздух}$  и только над палладием; при приближении к НПКВ это явление выражено более заметно, см. рис. 6.3, б.

Поскольку при  $T_0 < 200^\circ\text{C}$  каталитическое воспламенение смесей водорода с воздухом над палладием протекает с заметными периодами задержки, составляющими секунды, то можно определенно полагать, что короткие периоды задержки определяются наличием CO на поверхности.

После первого воспламенения на рис. 6.3, а, б наблюдаются автоколебания, свойственные газовой системе  $\text{H}_2 - \text{CO}$  над палладием [54], особенно хорошо выраженные на рис. 6.3, а. Природа возникновения этих колебаний требует дальнейшего исследования.

Далее на фоне роста общего давления в реакторе за счет того, что газовая смесь в первой вспышке не полностью прореагировала и еще поступает в реактор, наблюдается второе воспламенение, которое также инициируется на поверхности катализатора (кадр 1 рис. 6.3, з). В этом случае значение периода задержки каталитического воспламенения уже соответствует обычно наблюдаемым для горения дейтерия или водорода на родии и составляет около 6 секунд. Это означает, что состояние каталитической поверхности изменилось по сравнению с ее состоянием перед первой вспышкой, произошедшей с очень коротким периодом задержки.

Таким образом, при каталитическом воспламенении смесей  $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{воздух}$  наблюдаются явления, свойственные как высокотемпературному горению водорода (короткие периоды задержки) так и низкотемпературному катализу (автоколебания, сравнительно продолжительные периоды задержки).

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе. Впервые проведены экспериментальные исследования горения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода на воздухе над металлическим палладием при общем давлении  $1 \div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $25 \div 300^\circ\text{C}$  с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностью благородного металла от температуры. Проведено сравнение закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода в воздухе над поверхностями металлических палладия и родия при давлениях  $1-2$  атм и температурах  $25-300^\circ\text{C}$  с использованием одновременной регистрации давления, сопротивления металлического образца и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости содержания CO от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  и  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки. Вместе с тем, температурные зависимости содержания CO от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  и  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия качественно различаются; добавки CO более эффективно влияют на горение дейтерия. Установлено, что вблизи нижнего предела каталитического воспламенения НПКВ смесей  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия в интервале температур  $60-100^\circ\text{C}$  наблюдается режим двукратного воспламенения. При этом периоды задержки первого воспламенения составляют менее 0.1 секунды, а второго воспламенения – несколько секунд. Обсуждаются факторы, ответственные за это явление.

### Выводы к главе 8

Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях  $1-2$  атм и температурах  $20-250^\circ\text{C}$  с использованием гиперспектрометров в интервале  $400-1650$  нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий-воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки. Показано, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности катализатора. В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение исходного центра меняется. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси  $\text{D}_2 + \text{воздух}$  над дейтеридом родия заметно ниже, чем нижний предел смеси  $\text{H}_2 - \text{воздух}$  над гидридом родия; таким образом,  $\text{D}_2$  более горюч, чем  $\text{H}_2$  над родием при давлении выше 1 атм; пределы каталитического воспламенения даже ниже  $20^\circ\text{C}$ , хотя скорости пламени водород-воздух и температура пламени в смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий-воздух. Природа обнаруженного кинетического обратного изотопного эффекта определяется высокой активностью дейтерида родия по отношению к реакции окисления дейтерия.

Впервые проведены экспериментальные исследования горения дейтерия + монооксида углерода на воздухе над металлом Rh/Pd при общем давлении  $1 \div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $25 \div 350^\circ\text{C}$  с целью установ-

ления зависимостей пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры. Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 25–350 °С с использованием гиперспектрометров в интервале 400–1650 нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости нижнего каталитического предела воспламенения смесей  $D_2 + CO + \text{воздух}$  и  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки в пределах погрешности эксперимента. Вместе с тем, то, что температурные зависимости верхнего предела каталитического воспламенения дейтерия и водорода в смеси с CO сильно различаются, а нижнего предела очень близки, может быть обусловлен различной адсорбционной способностью монооксида углерода, отравляющего необработанную поверхность гидрида/дейтерида благородного металла на ВПКВ. При этом на нижнем пределе каталитического воспламенения поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается приблизительно в одинаковой степени при каждом последующем напуске горючей смеси.

Показано, что начальный очаг воспламенения  $D_2 + CO + \text{воздух}$  возникает на поверхности катализатора; в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного очага изменяется.

Установлено, что периоды задержки каталитического воспламенения только увеличиваются с понижением температуры, что, связано с адсорбцией монооксида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе, при этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя CO при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу.

Впервые получены видимый и инфракрасный спектры горения смесей  $D_2 - CO - \text{воздух}$ .

Было обнаружено, что первичный очаг воспламенения смеси дейтерий – воздух над металлическим палладием возникает на поверхности катализатора. Показано, что температурные зависимости пределов каталитического воспламенения смесей водород/дейтерий – воздух над палладием определяются скоростями диффузии дейтерия и водорода в палладию и различной реакционной способностью фаз в системе палладий – дейтерий.

Впервые экспериментально определены температуры каталитического воспламенения смесей  $(60 \div 90\% D_2 + 40 \div 10\% CH_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия (Pd) при давлениях 1÷2 атм в температурном диапазоне 20÷300 °С в статических условиях. Установлены границы области каталитического воспламенения смесей  $(70–90\% D_2 + 30–10\% CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  над металлическим Pd. При этом имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при 70%  $D_2$ , но он отсутствует при  $\geq 65\% D_2$ . При содержании  $D_2 \leq 5\%$  происходит только медленная поверхностная реакция. С использованием безразмерных уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха

качественно проиллюстрировано образование хаотических структур нагретых дисперсных частиц, которое определяется особенностями тепловыделения и переноса массы в реагирующем газе. С помощью метода электронной микроскопии, примененного совместно с РФА, исследовано изменение морфологии поверхности благородных металлов под действием воспламенений смесей  $H_2/D_2$  – воздух.

Впервые проведены экспериментальные исследования горения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода на воздухе над металлическим палладием при общем давлении  $1 \div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $20 \div 200$  °С с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностью благородного металла от температуры. Проведено сравнение закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода в воздухе над поверхностями металлических палладия и родия при давлениях  $1-2$  атм и температурах  $25-300$  °С с использованием одновременной регистрации давления, сопротивления металлического образца и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости содержания СО от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $D_2 + CO + \text{воздух}$  и  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях выше  $1$  атм близки. Вместе с тем, температурные зависимости содержания СО от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $D_2 + CO + \text{воздух}$  и  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия качественно различаются; добавки СО более эффективно влияют на горение дейтерия. Установлено, что вблизи нижнего предела каталитического воспламенения НПКВ смесей  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия в интервале температур  $60-100$  °С наблюдается режим двукратного воспламенения. При этом периоды задержки первого воспламенения составляют менее  $0.1$  секунды, а второго воспламенения – несколько секунд. Обсуждаются факторы, ответственные за это явление.

### Литература к главе 8

1. Jewell L., Davis B. Applied Catalysis A: General 310, 1 (2006).
2. Worsham J.E., Wilkinson M.K., Shull C.G. Journal of Physics and Chemistry of Solids 3. 303 (1957).
3. Yussouff M., Rao B.K., Jena P. Solid State Communications 94, 549 (1995).
4. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. Features of hydrogen and deuterium ignition over noble metals at low pressures // Combust. Flame. 218. 179 (2020).
5. Wesley F. Table of recommended rate constants occurring in combustion. National bureau of standards, Washington DC, 1980.
6. Fleischmann M. and Pons S. Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 261. 301 (1989).
7. Berlinguette C.P., Chiang Y.M., Munday J.N. et al. Revisiting the cold case of cold fusion // Nature 570. 45 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1256-6>
8. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Springer Science & Business Media, 2001.
9. Troshin K.Ya., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Shamshin I.O. Russian Journal of Physical Chemistry B 16. 693 (2022). DOI: 10.1134/S1990793122040303
10. Troshin K.Ya., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Shamshin I.O. Russian Journal of Physical Chemistry B 17. 979. (2023). DOI: 10.1134/S1990793123040310

11. *Rodionov I.D., Rodionov A.I., Vedeshin L.A., Egorov V.V., Kalinin A.P.* *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics.* 50. 989 (2014). DOI: 10.1134/S0001433814090175.
12. *Kalinin A.P., Orlov A.G., Rodionov A.I., Troshin K.Ya.* Demonstration of the possibility of studying combustion and explosion processes using remote hyperspectral sensing, *Physico-chemical kinetics in gas dynamics.* 2009 <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-18-001.pdf>.
13. *Kalinin A.P., Troshin K.Ya., Orlov A.G., Rodionov A.I.* Hyperspectrometer as a system for monitoring and studying combustion and explosion processes // *Sensors and systems.* 12. 19 (2008).
14. *Rubtsov N.M., Troshin K.Ya., Alymov M.I.,* Catalytic ignition of hydrogen and hydrogen-hydrocarbon blends over noble metals, Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-28416-8>.
15. *Chalet D., Mahe A., Migaud J. and Hetet J.-F.* A frequency modelling of the pressure waves in the inlet manifold of internal combustion engine // *Applied Energy* 88, 2988 (2011).
16. *Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov A.I., Rodionov I.D., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I., and Chernysh V.I.* *Russian Journal of Physical Chemistry. B* 13. 305. 2019.
17. *Kalinin A.P., Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Egorov V.V., Matveeva N.A., Rodionov A.I., Sazonov A.Yu., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I.* *Russian Journal of Physical Chemistry. B* 14, 413 (2020). DOI: 10.1134/S1990793120030057.
18. *Lewis B. and von Elbe G.* *Combustion, Explosions and Flame in Gases,* Academic, New York, London, 1987.
19. *Kreshkov A.P.* The grounds of analytical chemistry. Theoretical grounds. Qualitative analysis, Moscow, Ed.«Chemistry». V. 3. 1970 (in Russian).
20. High-resolution spectral modeling [https://www.spectralcalc.com/blackbody\\_calculator/blackbody.php](https://www.spectralcalc.com/blackbody_calculator/blackbody.php)
21. *Wang M., An H., Cai W., Shao X.* Wavelet Transform Makes Water an Outstanding Near-infrared Spectroscopic Probe // *Chemosensors,* 11, 37(2023). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010037>.
22. *Zhaolei Zheng F., Zhu Z.* Combustion and Emission Characteristics of Gasoline Engine Blended Combustion Syngas Guangtao, *ACS Omega,* 2022. 7. 26375
23. *Kousheshi N., Yari M., Paykani A.S., Mehr A. & de la Fuente G.F.* Effect of Syngas Composition on the Combustion and Emissions Characteristics of a Syngas/Diesel RCCI Engine, *Energies.* 2020. Vol. 13. No. 1, 212. <https://doi.org/10.3390/en13010214>.
24. *Walker N.R., Chuahy F.D.F., Reitz R.D.* In Proceedings of the ASME 2015 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference, Houston, TX, USA, 8–11 November 2015.
25. *Wissink M., Reitz R.* Direct Dual Fuel Stratification, a Path to Combine the Benefits of RCCI and PPC, *SAE Int. J. Engines* 8(2):878-889, 2015, <https://doi.org/10.4271/2015-01-0856>.
26. *Appel C., Mantzaras I., Schaeren R., Bombach R. & Inauen A.* (2004). Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: validation of hetero/homogeneous chemical reaction schemes // *International Journal of Energy for a Clean Environment,* 5. 21–44.
27. *Wires R., Watermeier L.A. and Strehlow R.A.* The Dry Carbon Monoxide–Oxygen // *Flame J. Phys. Chem.* 1959. 63. 989.
28. *Lee J. Trimm D.L.* Catalytic combustion of methane // *Fuel Processing Technology.* 1995. V. 42. P. 339.
29. *Deutschmann O., Maier L.I., Riedel. U. et al.* Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum // *Catalysis Today.* 2000. V. 59. P. 141.

30. *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.
31. *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.
32. *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.
33. Iaea safety standards series. Design of Reactor Containment Systems for Nuclear Power Plants SAFETY GUIDE. No. NS-G-1.10. 2004. 127 p.
34. *Toda G.* Rates of permeation and diffusion coefficients of hydrogen and deuterium through palladium // *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University* 1964. 12. 39 <http://hdl.handle.net/2115/24776>.
35. *Левинский Ю.В.* р-Т-х- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. М.: Металлургия, 1990.
36. *Fast J.D.* Interaction of Metals and Gases. Vol. 2, New York: Academic Press, 1971.
37. *Tikhonov V.V., Yukhimchuk A.A., Musyayev R.K., Gurkin A.I.* The Use of Raman Spectroscopy in the Study of Isotopic Exchange Kinetics in a Gaseous Mix of Hydrogen Isotopes at Pressures up to 200 MPa // *Fusion Science & Technology* 67. 612. 2015. DOI: 10.13182/FST14-T92.
38. *Морозов А. Н.* ИИISM'16 JUNIOR Сборник докладов Одиннадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова, ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2017, 145. ISBN 978-5-9515-0360-2.
39. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. and Shamshin I.O.* Ignition of hydrogen-methane-air mixtures over Pd foil at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.* 29, 469 (2019) DOI:10.1016/j.mencom.2019.07.039.
40. *Akansu S.O., Dulger Z., Kahranman N., Veziroglu N.T.* Internal combustion engines fueled by natural gas – hydrogen mixtures // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2004. V. 29. P. 1527.
41. *Ma F., Ding S., Wang Y., Wang J., Zhao S.* Study on combustion behaviors and cycle-by-cycle variations in a turbocharged lean burn natural gas SI engine with hydrogen enrichment, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2008. V. 33. P. 7245.
42. *Troshin K.Ya., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. and Shamshin I.O.* Ignition Limits of Hydrogen–Methane–Air Mixtures Over Metallic Rhodium at a Pressure of up to 2 atm // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 17. 433. 2023. DOI: 10.1134/S1990793123020185.
43. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O.* Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure // *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27. No. 3. P. 307–309. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.031>.
44. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. and Shamshin I.O.* The phenomenon of negative temperature coefficient in palladium-initiated combustion of hydrogen–propane–air mixtures // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 274.
45. *Alasard T.* Low Mach Number Limit of the Full Navier-Stokes Equations *Archive for Rational Mechanics and Analysis*. 2006. 180. 1.
46. *Nicoud F.* Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows, *Journal of Computational Physics*. 158 (2000). 71–90.
47. *Альмов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С.* Режимы горения газов и газозвесей, Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской Академии Наук. М.: РАН, 2022 (Белгород: КОНСТАНТА). 424 с. ISBN 978-5-907366-69-5.
48. *Backstrom G.* Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis, GB Publishing, 2005.

49. *Carol A., Mann G.S.* High-temperature oxidation of rhodium // *Oxidation of Metals*. 1990. V. 34. P. 1.

50. *Chaston J.C.* Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum // *Platinum Metals Rev.* 1964. 8 (2). P. 50.

51. *Arutyunov V.S., Strekova L.N.* The potential of hydrogen energy and possible consequences of its implementation // *Oil & Gas Chemistry*. 2021. V. 1–2. P. 8.

52. *Каичев В.В.* Особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для *in situ/operando* исследований механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций. Дис. ... докт. хим. наук. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 2022.

53. *Rubtsov N.M.* *The Modes of Gaseous Combustion*, Springer International Publishing, 2016.

54. *Матвеев А.В.* Изучение природы критических явлений в реакциях  $\text{NO} + \text{CO}$  и  $\text{CO} + \text{O}_2$  на грани Pd(110) (Гистерезис, автоколебания, волны): Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.15. Новосибирск, 2004. 155 с. РГБ ОД, 61:04-2/770.

## **Глава 9. Использование метода скоростной киносъемки для установления влияния внешних потоков газа на взаимодействие фронта пламени с препятствиями**

Во многих процессах непрерывного горения, например, в авиационных двигателях или газовых турбинах, пламя стабилизируется закрученным потоком, образуемым аэродинамическими завихрителями. При пожарах естественным образом образуются вихревые структуры пламени. Как в структуре, так и в динамическом поведении вихрей пламени преобладают эффекты плавучести, возникающие в результате выделения тепла, и циркуляции, определяемой уровнем окружающего вихря. Динамика такого вихревого пламени представляет фундаментальный и технический интерес [1–3], тесно связанный с вопросами взрывобезопасности. Пожарные подразделения могут использовать воздуходувки или вентиляторы для создания давления в конструкции перед тушением пожара. Такое повышение давления может способствовать удалению дыма и высокотемпературных продуктов горения и облегчает борьбу с огнем по сравнению с отсутствием вентиляции. Однако эта тактика также обеспечивает дополнительный приток кислорода к огню и может увеличить скорость выделения тепла и энергии. Однако искусственная вентиляция не охарактеризована достаточно тщательно, чтобы установить конкретные рекомендации по ее оптимальному использованию [4–6].

### **§ 1. Особенности распространения фронта разреженного метано-кислородного пламени в направлении встречного потока исходного горючего газа**

#### **Аннотация**

*Влияние различных препятствий, расположенных в объемах, заполненных горючей смесью, на распространение фронта пламени (ФП) исследуется в течение длительного времени [7, 8]. Известно, что если состав газовой смеси далек от пределов воспламенения, то скорость ФП при наличии препятствий может увеличиваться до сверхзвуковых значений [9, 10]. Наиболее важным аспектом в исследовании этих ускоренных процессов горения являются проблемы взрывобезопасности [11]. При нарушении пожарной безопасности в окружающий воздух может выделяться определенное количество легковоспламеняющегося газа. Образующаяся взрывоопасная смесь может поставить под угрозу целостность сосуда, реактора, шахты и т.д. Мощность взрыва зависит от формы помещения и количества отверстий в нем, а именно дверей, окон и вентиляционных отверстий. Хотя глобальные характеристики ускорения пламени были исследованы различными авторами [7, 9–12], база данных, полученная с помощью локальных методов измерений с высоким разрешением, определяющих такие переменные процесса, как*

плотность, температура, скорость и концентрация частиц, все еще довольно скудна. Эти данные очень важны для решения проблем взрывобезопасности, а также для разработки компьютерных алгоритмов, моделирующих эти аварии.

Для предела проникновения пламени по диаметру одиночного отверстия в препятствии существует критическое значение диаметра, меньше которого пламя не проникает через отверстие. Однако ранее мы показали, что разбавленное метано-кислородное пламя проникает через мелкоячеистую сетку, т.е. через препятствие, состоящее из большого количества отверстий очень малого диаметра [13]. Это означает, что количество отверстий в преграде влияет на предел проникновения пламени через препятствие [13]. Этот вопрос, имеющий непосредственное отношение к взрывобезопасности, по существу, не рассматривается в литературе.

**Ключевые слова:** метан, кислород, скачок пламени, встречный поток, ускорение, высокоскоростная цветная съемка

Недавно мы экспериментально выявили, что при проникновении ФП через препятствия газодинамические факторы, например турбулизация пламени, демонстрируют заметную обратную связь с кинетикой горения [13, 14]. В [13] было установлено, что случае препятствия с одиночным круглым отверстием первичный очаг возгорания наблюдается вдали от поверхности препятствия («скачок пламени», см. [13]). Было показано, что использование сеточной сферы в качестве препятствия приводит к увеличению длины «скачка» ФП за препятствием по сравнению с круглым отверстием. Было показано, что два или более препятствия как сферической, так и плоской формы значительно подавляют распространение ФП. Было показано, что длина «скачка пламени» после отверстия в препятствии в основном определяется временем возникновения перехода от ламинарного течения к турбулентному, а не временем задержки воспламенения. Экспериментально показано, что при проникновении пламени через препятствия газодинамические факторы могут определять кинетические особенности горения, например переход низкотемпературного горения углеводородов в высокотемпературный режим [13]. Из-за отсутствия достоверных детальных механизмов разветвленно-цепных процессов горения и при сложной геометрии реактора (помещения, трубопровода и т.д.) распространение пламени и возникающий в результате разогрев не могут быть смоделированы с надлежащей точностью. Уравнения Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды могут быть упрощены и использованы для моделирования неизолированного течения только в том случае, если предполагается течение среды с малым числом Маха [7, 15, 16, 17]. В приложениях для низкоскоростного турбулентного горения аппроксимация уравнений Навье – Стокса с малым числом Маха при переменной плотности является адекватной основой для моделирования. Тем не менее любое сравнение экспериментально обнаруженного распространения ФП с результатом численного моделирования достоверно только в качественном аспекте, например, по скорости распространения границы исходного и реагирующего газа, а также по форме этой границы.

Этот параграф посвящен установлению особенностей распространения пламени разбавленной смеси метан – кислород навстречу потоку несгоревшего газа, создаваемому вентилятором, а также выявлению закономерностей и управляющих параметров проникновения пламени через плоские преграды с центральным круглым отверстием или двумя отверстиями, расположенными асим-

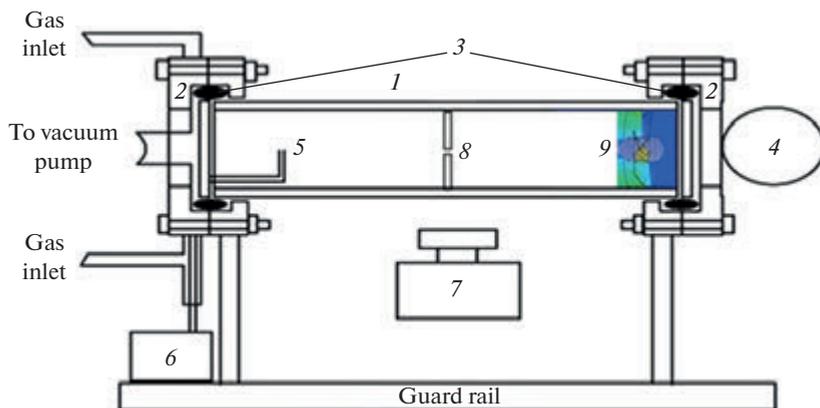
метрично относительно оси реактора. Такая ситуация может возникнуть, когда фронт горения распространяется в жилых и производственных помещениях. Таким образом, особенности воздействия встречного потока горючего газа на распространение ФП актуальны для решения вопросов пожарной безопасности.

В настоящем параграфе исследовали распространение пламени в стехиометрических смесях метана с кислородом, разбавленных  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ar}$ , при начальных давлениях 100–200 Торр и 298 К в горизонтальном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах, снабженных входными отверстиями для напуска и откачки газа и предохранительной заслонкой, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм [13]. Пара электродов искрового зажигания была расположена вблизи левого торца реактора [13]. Вентилятор ЕС8010L (2500 об/мин, 1.4 Вт, 0.51 м<sup>3</sup>/мин, 0.03 мм H<sub>2</sub>O) был установлен в правом торце реактора; вентилятор имел еще две скорости вращения: 1250 об/мин и 625 об/мин. Использовали два плоских тонких препятствия: препятствие (1) диаметром 140 мм с одним круглым отверстием диаметром 22 мм, препятствие (2) с двумя асимметрично расположенными круглыми отверстиями диаметром 20 мм (первое расположено в центре препятствия, второе – в 40 мм от центра). Предельный диаметр для проникновения пламени через одно отверстие в условиях работы составляет 20 мм [13, 14]. Каждое из препятствий размещали вертикально в центре реактора (рис. 1.1). Предварительно была приготовлена горючая смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Ar}$ );  $\text{CO}_2$  был добавлен для повышения качества съемки за счет уменьшения скорости пламени;  $\text{Ar}$  – для уменьшения порога разряда. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществляли искровое зажигание (энергия разряда 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения фронта пламени проводили с боковой стороны реактора цветной камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 с<sup>-1</sup>) [8, 13, 14]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку. Использовали химически чистые реагенты.

## Результаты и обсуждение

Типичные эксперименты по высокоскоростной съемке распространения ФП в цилиндрическом реакторе (рис. 1.1) показаны на рис. 1.2. Начальное давление составляет 180 Торр, цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования. На рис. 1.2, *а* вентилятор выключен; на рис. 1.2, *б* вентилятор включен. Таким образом, как видно на рис. 1.2, *а*, *б*, пламя достигает конца реактора гораздо раньше (через 55 кадров) при включенном вентиляторе, чем при выключенном вентиляторе (через 80 кадров); то есть встречный поток исходного газа обеспечивает более высокую среднюю скорость пламени.

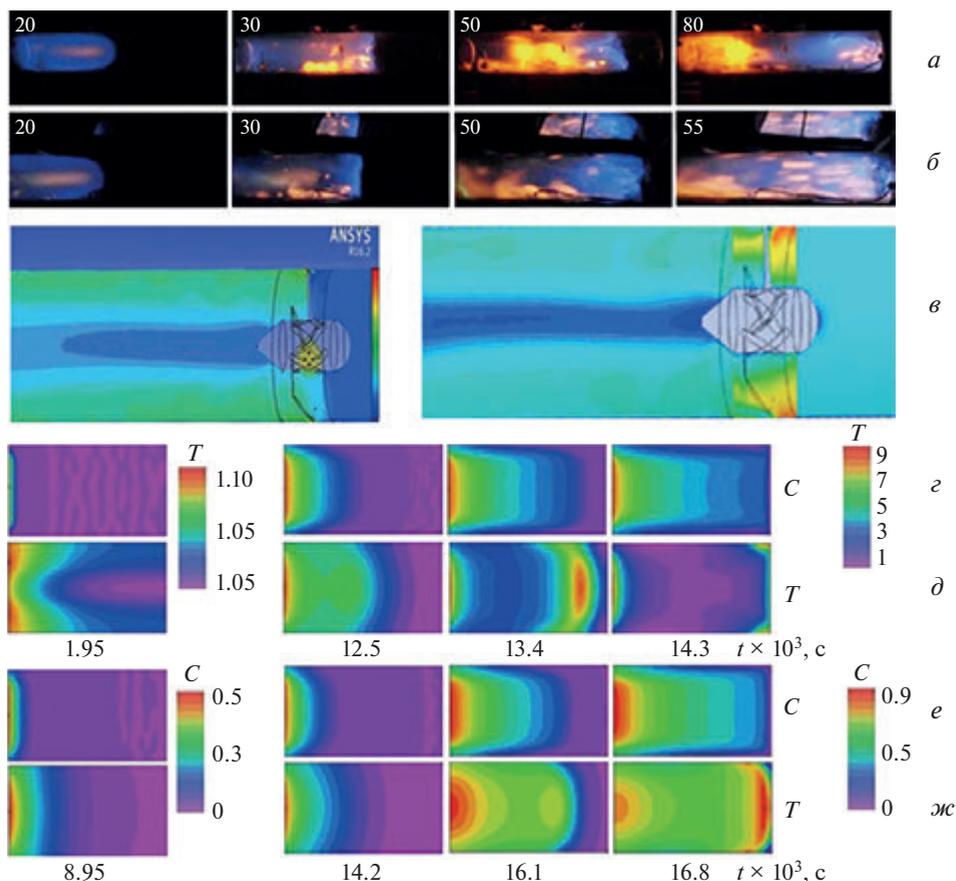
На рис. 1.3 показаны типичные последовательности кадров высокоскоростной съемки проникновения ФП через плоское препятствие диаметром 14 см с одним отверстием в центре диаметром 22 мм. рис. 1.3, *б* соответствует скорости вращения вентилятора 2500 об/мин, рис. 1.3, *в* соответствует скорости, в два раза меньшей, чем на рис. 1.3, *а*, а условия на рис. 1.3, *в* соответствуют выключенному вентилятору. Как видно из рис. 1.3, *а*, «скачок пламени» тем дальше, чем выше скорость вращения вентилятора.



**Рис. 1.1.** Экспериментальная установка: 1 – кварцевый цилиндрический реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 8 – препятствие (I), 9 – вентилятор

На рис. 1.4 представлена типичная последовательность кадров высокоскоростной съемки проникновения ФП через плоское препятствие диаметром 14 см с двумя асимметрично расположенными круглыми отверстиями диаметром 20 мм (первое расположено в центре, второе – в 40 мм от центра). Как видно на рисунке, фронты пламени после столкновения с препятствием распространяются по криволинейной траектории, в то время как при отсутствии текущего потока газа эти фронты распространяются почти прямолинейно (рис. 1.2, а, б, кадр 20 [14]).

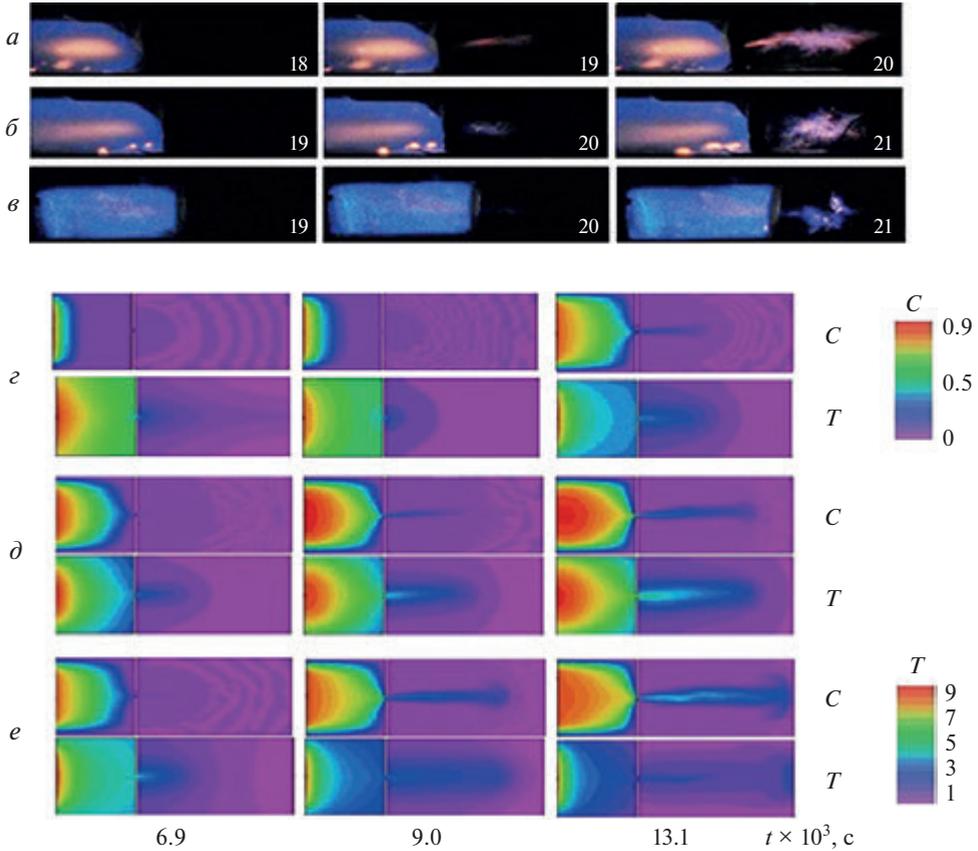
Мы качественно проиллюстрировали некоторые особенности проникновения пламени через исследуемые препятствия с помощью численного моделирования на основе уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [19], которые описывают распространение пламени в двумерном канале. Уравнения показали качественное согласие с экспериментами [13, 14], а также приведёнными в настоящей книге. Решение задачи было выполнено методом конечно-элементного анализа с использованием пакета (FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. [20]). Использовали простой цепной механизм [13, 14]. Условие инициирования составляло  $T = 10$  на левой границе канала; в канале было препятствие. Граничные условия (включая отверстие) были  $C_\xi = 0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\rho_\xi = 0$ , и  $n = 0$  (граничное условие I типа) только на поверхности препятствия, а также учитывали конвективный теплообмен  $T_t = T - T_0$ , где  $\xi$  – безразмерная координата. Приблизительное описание потока газа от вентилятора было получено с использованием численного решения этой задачи с помощью пакета ANSYS Fluent [21]. Тот факт, что в экспериментальных условиях существует стационарный установившийся поток от вентилятора, позволяет качественно рассмотреть этот поток в двумерном виде. Рис. 1.2, в показывает двумерные профили температуры и скорости вращения мощного вентилятора (780 об/мин, 15.6 м<sup>3</sup>/с, 724 мм H<sub>2</sub>O) в соответствии с расчетами в программной среде ANSYS Fluent [21]. Аналогичный профиль наблюдается и для плотности газа (не показан). Эти профили были учтены в начальных и граничных условиях для плотности и компоненты скорости газа вдоль оси



**Рис. 1.2.** Высокоскоростная съемка распространения ФП в цилиндрическом реакторе (рис. 1.1). *a* – вентилятор выключен; *б* – вентилятор включен. Начальное давление 180 Торр и 600 кадров/с на всех рисунках. Цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования; *в* – распределение температуры газа (слева), распределение скорости газа (справа) в потоке вентилятора [18]; *z*, *д* – расчет процесса распространения пламени при включенном вентиляторе: *z* – изменение безразмерной степени превращения исходного вещества *C*, *д* – изменение безразмерной температуры *T*. *e*, *ж* – расчет процесса распространения пламени при выключенном вентиляторе: *e* – изменение безразмерной степени превращения исходного вещества *C*, *ж* – изменение безразмерной температуры *T*. Шкалы безразмерной концентрации *C* и температуры *T* представлены справа и слева

цилиндра  $v_x$ , чтобы получить качественное соответствие эксперименту. Было обнаружено, что расчетные зависимости, показанные на рис. 1.2, *в*, могут быть удовлетворительно аппроксимированы простыми гармоническими функциями для вентилятора малой мощности. Было показано, что достаточно учесть начальные и граничные условия при включенном вентиляторе в виде  $\text{par} = A(1.1 - \cos(y-0.5))$ , где  $\text{par} - \rho, v_x$ ;  $A$  – безразмерный коэффициент.

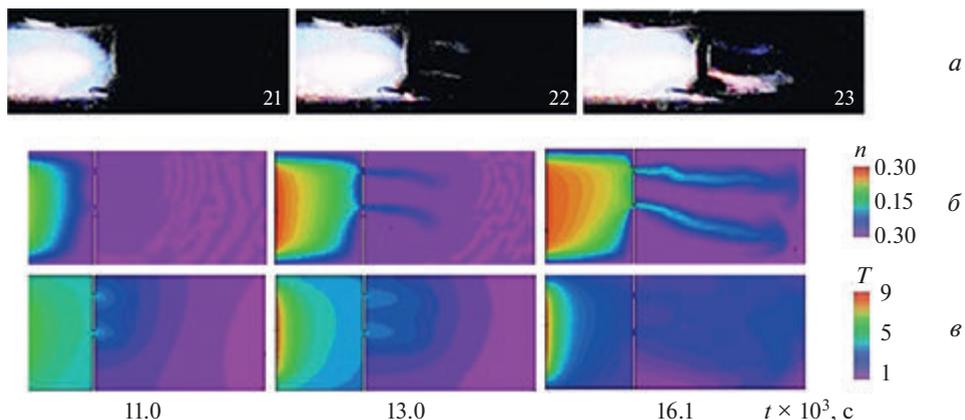
Результаты качественных расчетов распространения пламени в направлении вентилятора показаны на рис. 1.2, *д–ж*, 3, *д–e*, 4, *в*, *в*. Как видно, результаты анализа качественно согласуются с экспериментом. Действительно, результаты расчета безразмерной степени превращения исходного вещества *C* и безразмер-



**Рис. 1.3.** Высокоскоростная съемка проникновения ФП через плоское препятствие диаметром 14 см с одним отверстием в центре диаметром 22 мм: *а* – вентилятор включен, 2500 об./мин; *б* – вентилятор включен, 1250 об./мин; *в* – вентилятор выключен; *з–д* – результаты расчета безразмерной степени превращения исходного вещества  $C$  и безразмерной температуры  $T$  для проникновения пламени через отверстие, диаметр которого составляет 0.02 диаметра канала. Граничные условия на правой границе канала, которые имитируют поток от вентилятора, следующие:  $u = A(1.1 - \cos(y - 0.5))$ ,  $v = 0$ ,  $\rho = A(1.1 - \cos(y - 0.5))$ ; *з* –  $A = 0$ , *д* –  $A = 5 \cdot 10^{-4}$ ; *е* –  $A = 10^{-3}$

ной температуры  $T$  показывают, что как средняя скорость пламени рис. 1.2, *а, б*, так и длина «скачка пламени» увеличиваются при включенном вентиляторе; чем выше скорость вращения вентилятора, тем длиннее «скачок пламени» (рис. 1.3). Результаты качественного моделирования проникновения пламени через 2 асимметричных отверстия показывают, что траектории пламени согласуются с экспериментальными (рис. 1.4), в то время как эти траектории качественно отличаются от траекторий проникновения ФП через симметричные отверстия [14, 18]. При доступных скоростях вращения и мощности вентилятора экспериментально определить возможность срыва пламени в условиях нашего эксперимента не удалось.

Резюмируем результаты. Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр навстречу потоку горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что как средняя



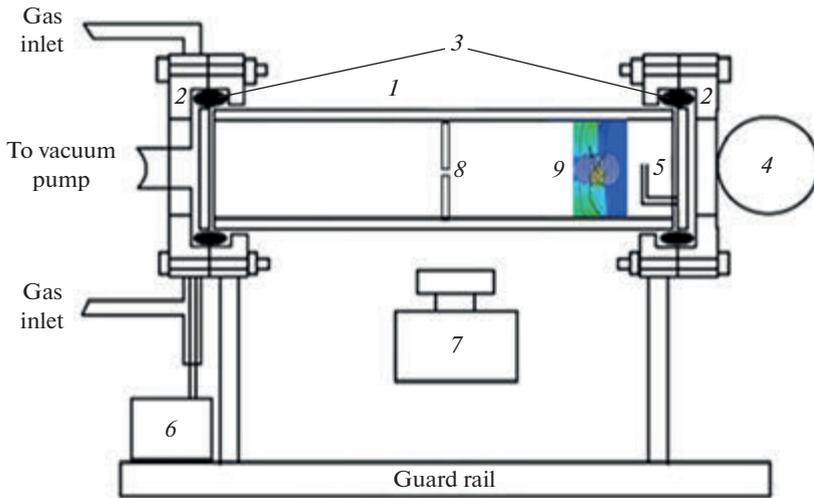
**Рис. 1.4.** Высокоскоростная съемка проникновения ФП через *a* – плоское препятствие диаметром 14 см с двумя асимметрично расположенными круглыми отверстиями диаметром 20 мм (первое расположено в центре, второе – в 40 мм от центра). Вентилятор включен, 2500 оборотов в минуту. *б, в* – Расчет процесса распространения пламени при включенном вентиляторе: *б* – изменение безразмерной концентрации активного промежуточного продукта *n*; *в* – изменение безразмерной температуры *T*

скорость пламени, так и длина «скачка пламени» через отверстие в плоском препятствии увеличиваются с увеличением скорости встречного потока непрореагировавшего горючего газа, т.е. встречный поток горючего газа от вентилятора ускоряет пламя. Этот результат может быть качественно описан с учетом распределения температуры и скорости, создаваемых вентилятором, по диаметру реактора. Полученный результат важен для решения задач обеспечения взрывобезопасности в объемах сложной геометрии.

## § 2. Установление закономерностей распространения фронта разреженного пламени метан – кислород в спутном потоке горючего газа методом скоростной кинесъемки

Эксперименты по распространению фронта разбавленного пламени метан – кислород при 200–300 Торр в направлении встречного потока исходного горючего газа, описанные в предыдущем параграфе, показали, что как средняя скорость пламени, так и длина «скачка пламени» увеличиваются с увеличением скорости встречного потока; расчеты, основанные на двумерной аппроксимации уравнений Навье – Стокса с малым числом Маха, качественно соответствовали эксперименту. Как следует из вышеизложенного, эффекты взаимодействия предварительно смешанного пламени с потоком горючего газа еще недостаточно изучены и поняты.

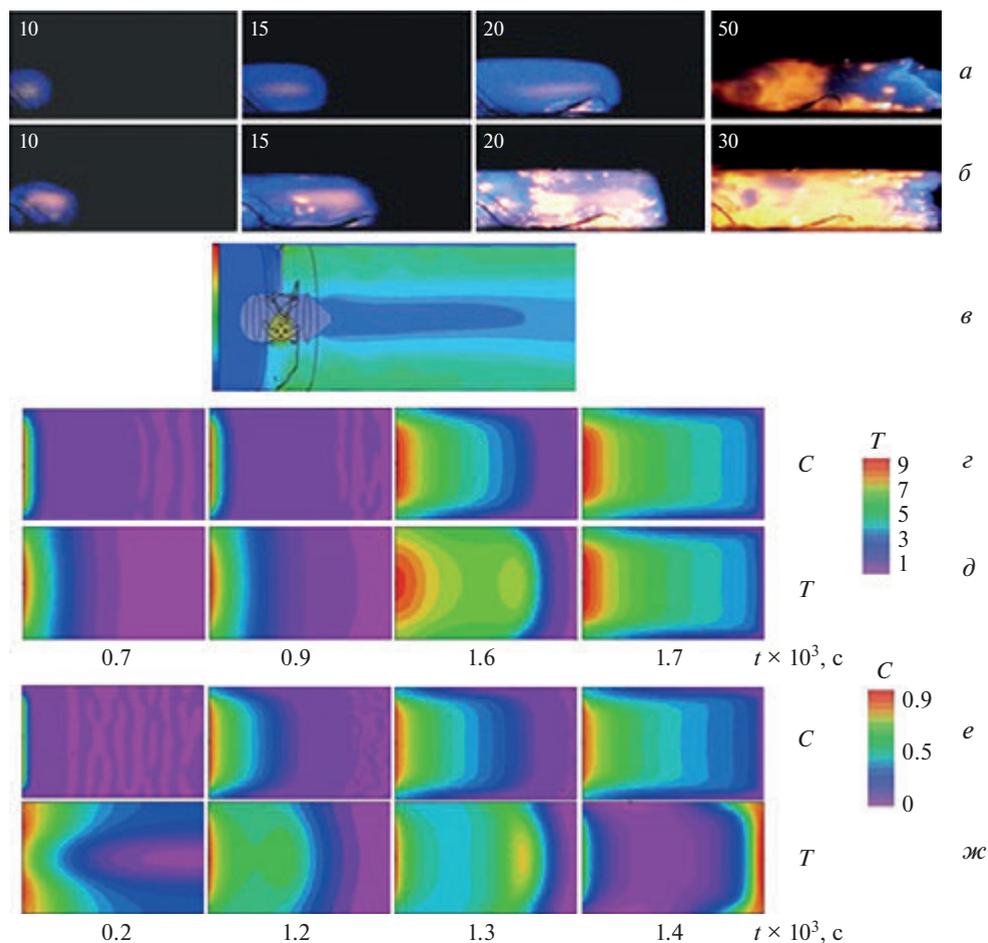
Отметим, что знание особенностей взаимодействия спутного потока горючего газа и распространения ФП актуальны при решении вопросов пожарной безопасности. Этот параграф посвящен установлению особенностей распространения пламени разбавленной смеси метан – кислород в одном направлении с потоком исходного горючего газа, нагнетаемого вентилятором



**Рис. 2.1.** Экспериментальная установка. 1 – кварцевый цилиндрический реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 8 – препятствие (1), 9 – вентилятор

и выявлению ключевых факторов проникновения пламени через плоские препятствия с центральным круглым отверстием или отверстиями, которые асимметричны относительно оси реактора. Такая ситуация может возникнуть, когда пламя распространяется внутри промышленных или жилых помещений. Численное рассмотрение проводится в рамках на основе двумерных уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой реагирующей среды.

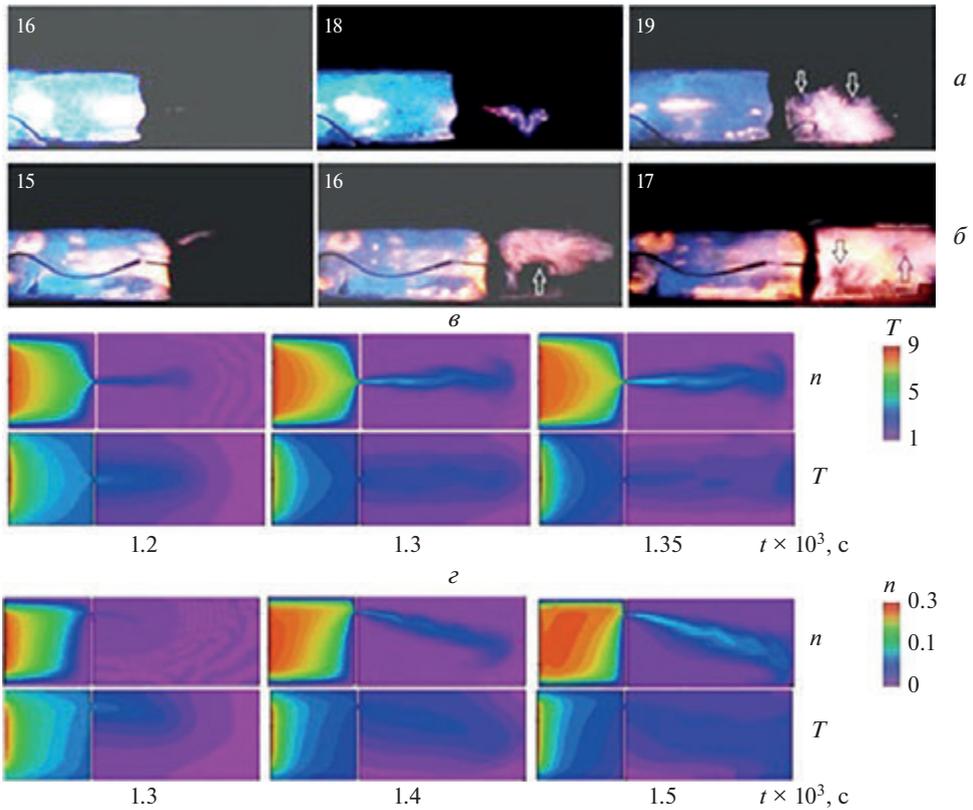
Распространение пламени в стехиометрических смесях метана с кислородом, разбавленных  $\text{CO}_2$  и Ar, исследовали при начальных давлениях 100–200 Торр и 298 К в горизонтальном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Установка описана в предыдущем параграфе (рис. 2.1). Использовали два тонких препятствия: препятствие (1) диаметром 140 мм с единственным круглым отверстием диаметром 22 мм, препятствие (2) с единственным асимметричным круглым отверстием диаметром 22 мм, расположенным в 40 мм от центра и препятствие (3) с двумя асимметрично расположенными круглыми отверстиями диаметром 20 мм (первое расположено в центре отверстия, второе – в 40 мм от центра). Как указано в предыдущем параграфе, предельный диаметр для проникновения пламени через единственное отверстие в условиях работы составляет 20 мм. Каждое из препятствий было размещено вертикально в центре реактора (рис. 2.1). Предварительно была приготовлена горючая смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Ar); реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществляли искровое зажигание (энергия разряда 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения фронта пламени проводили с боковой стороны реактора цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ c}^{-1}$ ) (рис. 2.1). Видеофайл был сохранен



**Рис. 2.2.** Высокоскоростная съемка распространения ФП в цилиндрическом реакторе (рис. 2.1). *a* – вентилятор выключен; *b* – вентилятор включен. Начальное давление 175 Торр и 600 кадров/с на всех рисунках. Цифра на рамке соответствует номеру рамки после запуска; *c* – распределение давления газа в потоке вентилятора [21]; *z*, *d* – расчет процесса распространения пламени при выключенном вентиляторе: *z* – изменение безразмерной степени превращения исходного вещества *C*, *d* – изменение безразмерной температуры *T*; *e*, *ж* – расчет процесса распространения пламени при включенном вентиляторе: *e* – изменение безразмерной степени превращения исходного вещества *C*, *ж* – изменение безразмерной температуры *T*. Шкалы безразмерной концентрации *C* и температуры *T* представлены справа

в памяти компьютера и произведена его покадровая обработка. Использовали химически чистые реагенты.

Типичные эксперименты по высокоскоростной съемке распространения фронта пламени в цилиндрическом реакторе (рис. 2.1) показаны на рис. 2.2. Начальное давление составляет 175 Торр, цифра на кадре соответствует номеру кадра после инициирования. На рис. 2.2, *a* вентилятор выключен; на рис. 2.2, *b* вентилятор включен. Таким образом, как видно из рис. 2.2, *a*, *b*, пламя достигает конца реактора гораздо раньше (через 30 кадров) при включенном вентиляторе, чем при выключенном вентиляторе (через 50 кадров), то есть

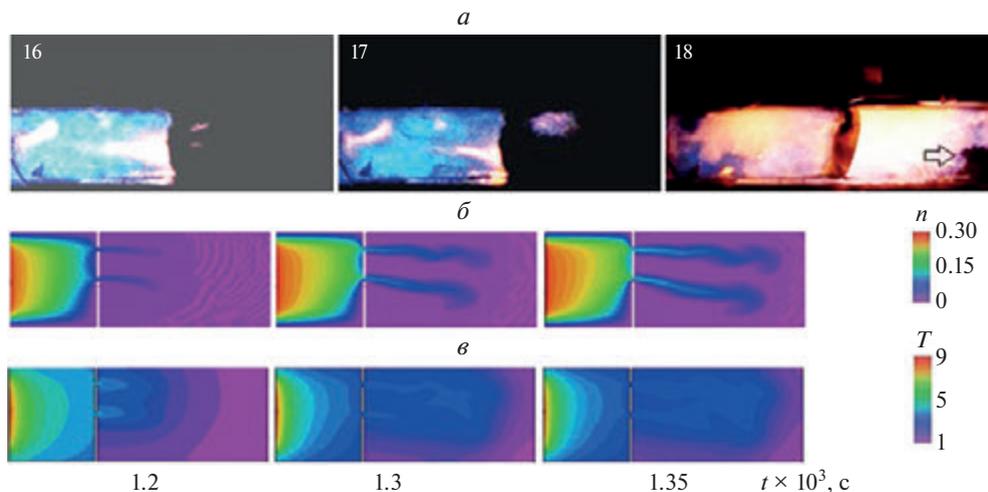


**Рис. 2.3.** Высокоскоростная съемка проникновения фронта пламени через плоское препятствие диаметром 14 см: *a* – одним отверстием в центре диаметром 22 мм; *б* – одно асимметричное отверстие диаметром 22 мм в 40 мм от центра; вентилятор включен, 2500 оборотов в минуту; большие завихрения обозначены стрелками. *з–е* – результаты расчета безразмерной степени превращения исходного вещества  $C$  и безразмерной температуры  $T$  для проникновения пламени через отверстие, диаметр которого составляет 0.02 диаметра канала. Граничные условия на правой границе канала, которые имитируют поток от вентилятора, следующие:  $u = A(1.1 - \cos(y-0.5))$ ,  $v = 0$ ,  $r = A(1.1 - \cos(y-0.5))$ ,  $u$  и  $v$  – компоненты скорости в направлениях  $x$ ,  $y$ , соответственно;  $z - A = 0$ ,  $\partial - A = 5.10^{-4}$ ;  $e - A = 10^{-3}$

спутный поток горючего газа обеспечивает более высокую среднюю скорость пламени, как и в случае встречного потока горючего газа (см. § 1).

На рис. 2.3 показаны типичные последовательности кадров высокоскоростной съемки проникновения фронта пламени через плоское препятствие диаметром 14 см с одним отверстием в центре диаметром 22 мм (рис. 2.3, *a*) и плоское препятствие диаметром 14 см с одним асимметричным отверстием диаметром 22 мм на расстоянии 40 мм от центра (рис. 2.3, *б*). Скорость вращения вентилятора составляет 2500 об/мин. Как видно из рис. 2.3, после проникновения через симметричное препятствие наблюдается закручивающееся пламя, которое затем образует крупные вихри (обозначены стрелками на рисунке 3); однако после асимметричного препятствия наблюдаются только крупные вихри.

На рис. 2.4 показана типичная последовательность кадров высокоскоростной съемки проникновения фронта пламени через плоское препятствие диа-



**Рис. 2.4.** Высокоскоростная съемка проникновения ФП: *a* – плоское препятствие диаметром 14 см с двумя асимметрично расположенными круглыми отверстиями диаметром 20 мм (первое расположено в центре, второе – в 40 мм от центра). Вентилятор включен, 2500 оборотов в минуту. Крупный вихрь обозначен стрелкой  $\delta$ – $\delta$  – расчет процесса распространения пламени при включенном вентиляторе: *б* – изменение безразмерной концентрации активного промежуточного продукта  $n$ , *в* – изменение безразмерной температуры  $T$

метром 14 см с двумя асимметрично расположенными круглыми отверстиями диаметром 20 мм (первое расположено в центре, второе – в 40 мм от центра). Как видно из рисунка, пламя после столкновения с препятствием распространяется по сложным траекториям в отличие от экспериментов при отсутствии спутного потока газа (рис. 2 *a*, *б*, кадр 20 [22]); кроме того, на заключительной стадии проникновения пламени возникают крупные вихри (обозначены стрелками на рис. 2.4).

Мы проиллюстрировали наблюдаемые особенности проникновения пламени через препятствия с помощью численного моделирования, основанного на уравнениях Навье – Стокса в приближении малого числа Маха, аналогично § 1, которые описывают распространение пламени в двумерном канале [10–12]. Решение задачи было выполнено методом конечно-элементного анализа с использованием пакета (FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. [20]). Использовали простой цепной механизм [13, 18]. Условие иницирования составляло  $T = 10$  на левой границе канала, а также  $u = A(1.1 - \cos(y-0.5))$ ,  $v = 0$ ,  $r = A(1.1 - \cos(y-0.5))$ ,  $10^{-4} < A < 10^{-3}$  – коэффициент; в канале было препятствие. Граничными условиями (включая отверстие) были  $C_\xi = 0$ ,  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\rho_\xi = 0$  и  $n = 0$  (граничное условие I типа) только на поверхности препятствия, а также конвективный теплообмен  $T_t = T - T_0$ , где  $\xi$  – безразмерная координата. Приблизительное описание потока газа из вентилятора было получено аналогично § 1 с использованием численного решения этой задачи с помощью пакета ANSYS Fluent [21]. Профили скорости и плотности использовали в начальных и граничных условиях для плотности и скорости газа  $u$ . Таким образом, расчетные зависимости, аппроксимировали простыми гармоническими

функциями для вентилятора малой мощности. Было показано, что достаточно учесть начальные и граничные условия при включенном вентиляторе в виде  $m = A(1.1 - \cos(\gamma - 0.5))$ , где  $m$  – это  $\rho$ ,  $u$ ;  $A$  – безразмерный коэффициент. Результаты качественных расчетов распространения спутного пламени показаны на рис. 2.2, *г-ж*, 2.3, *г-е*, 2.4, *б, в*. Как видно, результаты анализа качественно согласуются с экспериментальными данными. Действительно, результаты расчета безразмерной степени превращения исходного вещества  $S$  и безразмерной температуры  $T$  показывают, что средняя скорость пламени рис. 2.2, *а, б* увеличивается при включенном вентиляторе. Закрученное пламя, наблюдаемое экспериментально, также можно увидеть в расчетах на рис. 2.3 *в, г*, а также крупные вихри на рис. 2.3, *в* при 0.015 с. Результаты качественного моделирования проникновения пламени через два асимметричных отверстия показывают возникновение как закрученного пламени, так и крупных вихрей рис. 2.4, *в*, 0.014 с и 0.015 с в соответствии с экспериментальными данными скоростной съемки. Таким образом, эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр в спутном потоке горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что средняя скорость пламени увеличивается при наличии спутного потока исходного горючего газа. Распространение пламени через отверстия в плоских препятствиях сопровождается возникновением закрученного пламени и больших вихрей. Эти особенности были качественно интерпретированы с учетом распределения плотности и скорости газа по диаметру реактора, создаваемого вентилятором. Полученный результат представляет непосредственный интерес для решения проблемы взрывобезопасности в сложных вентилируемых объемах.

### **§ 3. Взаимодействие ламинарного пламени смесей метан – кислород с мелкоячеистыми препятствиями сферической формы и встречным потоком горючего газа, создаваемом вентилятором в замкнутом цилиндрическом реакторе**

Распространение пламени в каналах важно для определения критериев обратной вспышки в воздуховодах и обеспечения безопасности при производстве электроэнергии, горнодобывающей и нефтехимической промышленности. Проблема также актуальна для сжигания газа, поступающего в целевые объемы двигателей внутреннего сгорания [15]. Взаимодействие между пламенем и локальными препятствиями, вызванное присутствием оборудования и емкостей, вызывает локальное ускорение распространяющегося фронта пламени (ФП) [24]. Распространение пламени и форма пламени в трубах и каналах изучались многими исследователями [25]. Различными авторами было показано [26–28], что взаимодействие химической кинетики и процессов тепло- и массообмена из-за турбулентного перемешивания, вызванного препятствиями, может значительно ускорить пламя до пределов, при которых следует ожидать повреждения объема, в котором пламя ускоряется. Однако, как указано в [27, 28], при сильно блокирующих препятствиях ускорение пламени может быть объяснено не только увеличением турбулентности, когда расширяющийся поток проходит препятствие, но и накоплением свободных радикалов за препятствием. Последствия ускорения

пламени зависят от формы помещения и количества отверстий в нем, а именно дверей, окон и вентиляционных отверстий. Последний фактор рассматривали, например, в [4, 9, 10, 29], где изучали распределение скоростей и движение вихревого пламени в помещении с вентиляционным отверстием. Пожарные подразделения могут использовать воздуходувки или вентиляторы для создания давления в конструкции перед тушением пожара. Показано, что особенности проникновения пламени разбавленных смесей метан – кислород через плоские и сферические препятствия определяются по большей части газодинамическими процессами; кинетический механизм горения также влияет на процесс проникновения. В работе [8] было установлено, что первичный очаг возгорания наблюдается вдали от поверхности препятствия («скачок пламени»), а использование сеточной сферы в качестве препятствия приводит к увеличению длины «скачка» ФП после препятствия по сравнению с единственным отверстием. Это указывает на важную роль формы препятствия в проникновении через него пламени [18].

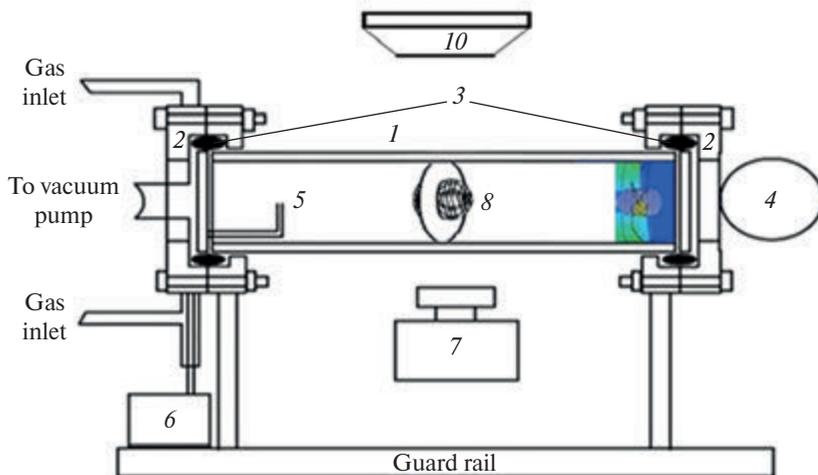
Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной метано-кислородной смеси при 200–300 Торр как в спутном потоке, так и навстречу потоку исходного горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что как средняя скорость пламени, так и длина «скачка пламени» через отверстие в плоском препятствии увеличиваются по мере увеличения скорости потока исходного газа, таким образом, поток горючего газа от вентилятора ускоряет пламя (см. §§ 1, 2). Установлено, что как минимальный диаметр центрального отверстия, через которое может проникать пламя разбавленной смеси метан – кислород, так и минимальное давление проникновения пламени уменьшаются с увеличением количества отверстий.

Данный параграф посвящен установлению закономерностей проникновения фронта пламени смесей метан – кислород через мелкоячеистые препятствия сферической формы при наличии встречного потока исходного горючего газа.

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными  $\text{CO}_2$  и  $\text{Kr}$ , при начальных давлениях 100–200 Торр и 298 К в откачиваемом горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см, описанном в §§ 1, 2.

### Экспериментальная часть

Сеточные препятствия располагали внутри реактора (рис. 3.1). Сферическая сетка состояла из полусфер и двух полусфер ( $d = 7$  см, диаметр проволоки 0.5 мм, размер ячейки  $1 \text{ мм}^2$ ), скрепленных пружиной. Использовались полусферы с сеткой  $d = 4$  см (проволока  $d = 0.1$  мм, размер ячейки  $0.15 \text{ мм}^2$ ) и  $d = 5$  см (проволока  $d = 0.15$  мм, размер ячейки  $0.2 \text{ мм}^2$ ), вставленные в плоское препятствие  $d = 14$ . Препятствия были жестко закреплены таким образом, что волна горения могла слегка деформировать их, но могла проникать только через отверстие, закрытое сеткой. Горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Kr}$ ) готовили перед экспериментом. Реактор заполняли смесью до необходимого давления. Затем осуществляли инициирование искрой (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Скоростную съемку проводили камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ с}^{-1}$ ) как в §§ 1, 2. Видеофайл сохраняли



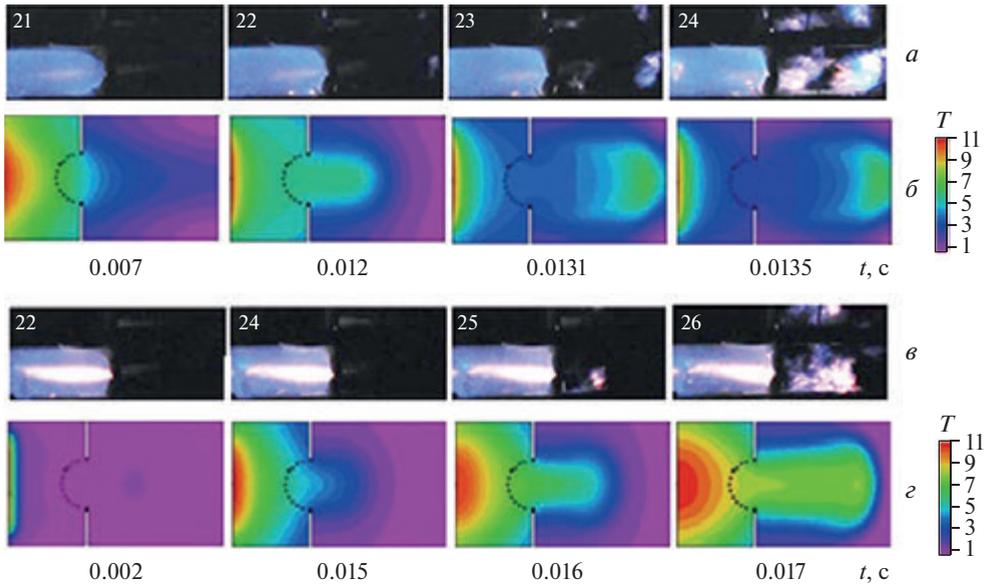
**Рис. 3.1.** Экспериментальная установка: 1 – кварцевый реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – высокоскоростная цветная кинокамера, 8 – сеточная сфера диаметром 4 см (диаметр проволоки 0,1 мм, размер ячейки 0,15 мм<sup>2</sup>), вставленный в плоское препятствие диаметром 14 см, 9 – вентилятор, 10 – поворотное зеркало

в памяти компьютера, и была выполнена его покадровая обработка. Реагенты были химически чистыми.

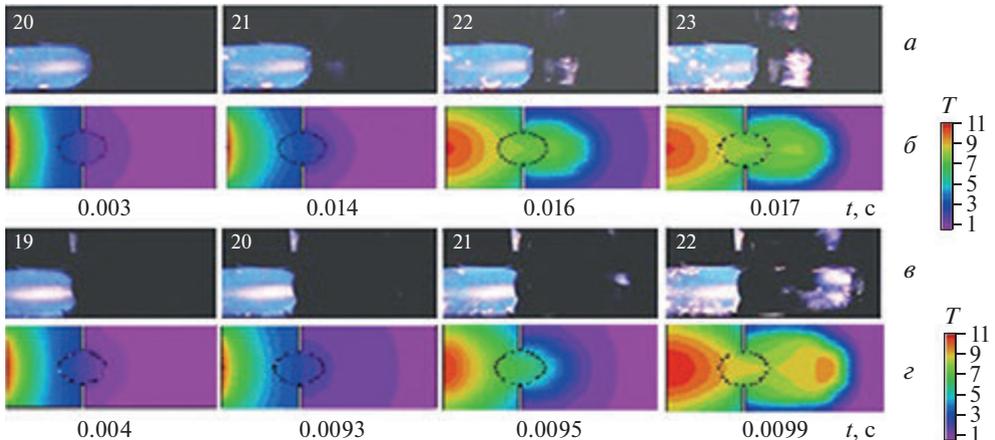
### Результаты и обсуждение

Типичные последовательности кадров высокоскоростной съемки проникновения фронта пламени через полусферическую преграду ( $d = 5$  см (провода  $d = 0.15$  мм, размер ячейки  $0.2$  мм<sup>2</sup>), вставленную в плоскую преграду  $d = 14$  см, обращенную выпуклой частью к распространяющемуся пламени, представлены в рис. 3.2, *а, с*. На рис. 3.2, *а* вентилятор включен, на рис. 3.2, *в* вентилятор выключен. Как видно из рис. 3.2, *а*, «скачок пламени» чрезвычайно продолжителен, он почти достигает конца реактора. В то же время, при выключенном вентиляторе рис. 3.2, *б*, первый очаг возгорания наблюдается в непосредственной близости от поверхности препятствия. Это означает, что продолжительность «скачка пламени» в основном определяется наличием или отсутствием потока газа из вентилятора, т.е. газодинамическими факторами. Из рисунка также видно, что поток горячего газа от вентилятора обеспечивает эффективную турбулизацию пламени.

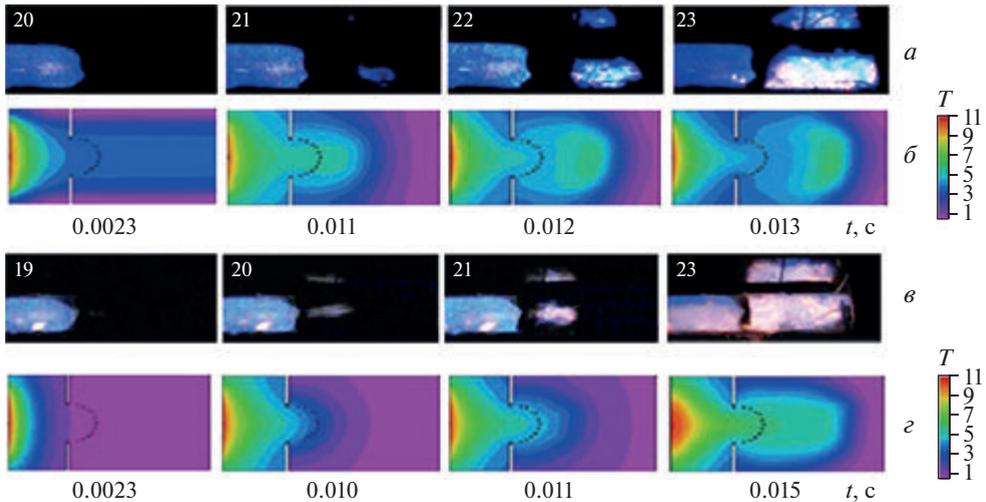
Репрезентативные последовательности кадров высокоскоростной съемки проникновения фронта пламени через сферическое препятствие ( $d = 7$  см, диаметр проволоки 0.5 мм, размер ячейки 1 мм<sup>2</sup>) представлены на рис. 3.3, *а, в*. На рис. 3.3, *а* вентилятор выключен, на рис. 3.3, *в* вентилятор включен. Как видно из рис. 3.3, *в*, «скачок пламени» почти такой же продолжительный, как и в случае полусферы рис. 3.2, *а*, он также достигает конца реактора. В то же время, при выключенном вентиляторе рис. 3.3, *а*, первый очаг возгорания наблюдается относительно близко к поверхности препятствия. Это также означает, что



**Рис. 3.2.** Типичные последовательности кадров высокоскоростной видеосъемки проникновения фронта пламени через полусферическое препятствие, обращенное выпуклой частью к распространяющемуся пламени, *a* – вентилятор включен, *б* – вентилятор выключен,  $T_0 = 298^\circ\text{C}$ , 600 кадров/с, начальное давление 185 Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после разряда. Результаты расчета безразмерной температуры ( $T$ ) для простого цепного механизма при проникновении фронта пламени через полусферическое препятствие, обращенное выпуклой частью к распространяющемуся пламени, *б* – вентилятор включен, *г* – вентилятор выключен



**Рис. 3.3.** Типичные последовательности кадров высокоскоростной видеосъемки проникновения фронта пламени через сферическую сетчатую преграду, *a* – вентилятор выключен, *в* – вентилятор включен.  $T_0 = 298^\circ\text{C}$ , 600 кадров/с, начальное давление 185 Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после разряда. Результаты расчета безразмерной температуры ( $T$ ) для простого цепного механизма при проникновении фронта пламени через полусферическое препятствие, обращенное открытой частью к распространяющемуся пламени, *б* – вентилятор выключен, *г* – вентилятор включен



**Рис. 3.4.** Типичные последовательности кадров высокоскоростной видеосъемки проникновения фронта пламени через полусферическое препятствие, обращенное вогнутой частью к распространяющемуся пламени: *a* – вентилятор включен, *в* – вентилятор выключен,  $T_0 = 298^\circ\text{C}$ , 600 кадров/с, начальное давление 185 Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициализирования. Результаты расчета безразмерной температуры ( $T$ ) для простого цепного механизма при проникновении фронта пламени через полусферическое препятствие, обращенное вогнутой частью к распространяющемуся пламени: *б* – вентилятор включен, *г* – вентилятор выключен

продолжительность «скачка пламени» в основном определяется наличием газового потока от вентилятора, т.е. газодинамическими факторами. Из рисунка также видно, что поток горячего газа от вентилятора, подобного полусфере, обращенной выпуклой частью к распространяющемуся пламени (рис. 3.2), обеспечивает эффективную турбулизацию пламени. Поскольку мы наблюдаем относительно похожий эффект сферических и полусферических препятствий при включенном вентиляторе, мы можем ожидать, что длина «скачка пламени» за препятствием в виде полусферы, расположенной выпуклой частью по направлению к распространяющемуся пламени при включенном вентиляторе, будет близка к длине «скачка» при выключенном вентиляторе.

Типичные последовательности кадров высокоскоростной съемки проникновения фронта пламени через полусферическое препятствие  $d = 5$  см (провода  $d = 0.15$  мм, размер ячейки  $0.2$  мм<sup>2</sup>), расположенное вогнутой частью по направлению к распространяющемуся пламени, представлены на рис. 3.4, *a*, *в*. На рис. 3.4, *a* вентилятор включен, на рис. 3.4, *в* вентилятор выключен. Как видно из рис. 3, *a*, *в*, длины «скачков пламени» при включенном и выключенном вентиляторе сопоставимы. Используя оптическую аналогию, можно предположить, что препятствие в виде полусферы, направленное выпуклой частью в направлении распространяющегося пламени, обладает фокусирующим эффектом относительно длины «скачка пламени». Препятствие, направленное в противоположную сторону, не оказывает такого эффекта. Выявленная закономерность представляет непосредственный интерес для решения вопросов взрывобезопасности.

Численное моделирование было выполнено с использованием уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха как в §§ 1, 2 [14, 19, 30, 32]. Решение задачи было выполнено методом конечно-элементного анализа с помощью пакета (FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. [20]). Условие инициирования было принято равным  $T = 10$  на правой границе канала; в канале имелось вертикально расположенное препятствие. 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  $T_t = T - T_0$ . Результаты расчетов распространения пламени при проникновении фронта метановоздушного пламени через мелкочастистые препятствия сферической формы приведены на рис. 3.2–3.4, б, г. Как видно, результаты анализа удовлетворительно качественно согласуются с экспериментами, показанными на рис. 3.2–3.4, а, д.

В соответствии с рис. 3.2, а, рассчитанный «скачок пламени» чрезвычайно велик, см. рис. 3.2, б, в то же время при выключенном вентиляторе первый очаг возгорания наблюдается в непосредственной близости от поверхности препятствия рис. 3.2, г. Кроме того, в соответствии с рис. 3.3, а, в, рассчитанный «скачок пламени» рис. 3.3, г почти такой же длинный, как и в случае полусферы рис. 3.2, а, он также достигает конца реактора. В то же время при выключенном вентиляторе первый очаг возгорания, по расчетам, находится относительно близко к поверхности препятствия рис. 3.3, б. Результаты расчетов также согласуются с экспериментальным фактом, что препятствие в виде полусферы, направленное выпуклой частью в направлении распространяющегося пламени, обладает «фокусирующим» эффектом относительно длины «скачка пламени». Препятствие, направленное в противоположном направлении, не оказывает такого эффекта, ср. последовательности б) и г) на рис. 3.4. Таким образом, даже в случае качественного рассмотрения, а также довольно грубого моделирования сферической сетки, нам удалось учесть ключевые особенности распространения ФП через препятствия сферической формы. Обратим внимание, что анализ трехмерной модели необходим для описания количественных закономерностей проникновения ФП через препятствия. В то же время результаты двумерного моделирования качественно согласуются с экспериментально наблюдаемыми особенностями. Кроме того, результаты, полученные при визуализации проникновения ФП через препятствия сферической формы, важны для решения задач обеспечения взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

### Выводы к главе 9

Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр навстречу потоку горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что как средняя скорость пламени, так и длина «скачка пламени» через отверстие в плоском препятствии увеличиваются с увеличением скорости встречного потока непрореагировавшего горючего газа, т.е. встречный поток горючего газа от вентилятора ускоряет пламя. Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр в спутном потоке горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что средняя скорость пламени увеличивается при

наличии спутного потока исходного горючего газа. Распространение пламени через отверстия в плоских препятствиях сопровождается возникновением закрученного пламени и больших вихрей. Экспериментально установлено, что препятствие в виде полусферы, направленное выпуклой частью в направлении распространяющегося пламени, обладает «фокусирующим» эффектом относительно длины «скачка пламени». Препятствие, направленное в противоположном направлении, не дает такого эффекта. Эти особенности были качественно интерпретированы с учетом распределения плотности и скорости газа по диаметру реактора, создаваемого вентилятором. Полученные результаты важны для решения задач обеспечения взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

### Литература к главе 9

1. *Candel S., Durox D., Schuller T., Bourgouin J.-F. and Moeck J.P.* Dynamics of swirling flames // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 46. 147 (2014).
2. *Lei J., Liu N., Jiao Y. and Zhang S.* Experimental investigation on flame patterns of buoyant diffusion flame in a large range of imposed circulations // *Proc. Combust. Institute* 36. 3149 (2017).
3. *Tohidi A., Gollner M.J. and Xiao H., Whirls Fir.* *Annu. Rev. Fluid Mech.* 50. 187 (2018).
4. *Svensson S.* Fire ventilation, Swedish Civil Contingencies Agency (MSB), DanagårdLiTHO, 2020. ISBN: 978-91-7927-036-0.
5. *Kerber S., Walton W.D.* Effect of Positive Pressure Ventilation on a Room Fire, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, 2005.
6. *Madrzykowski D. and Weins chank C.* Understanding and fighting basement fires. UL Firefighter Safety Research Institute. 2018.
7. *Gerlach C., Eder A., Jordan M., Ardey N., Mayinger F. / Kakaç S., Bergles A.E., Mayinger F., Yüncü H. (eds)* Heat Transfer Enhancement of Heat Exchangers. *Nato ASI Series (Series E: Applied Sciences)*, 1999, 355. Springer, Dordrecht.
8. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. and Troshin K. Ya.* Gas dynamics and kinetics of the penetration of methane–oxygen flames through complex obstacles, as studied by 3D-spectroscopy and high–speed cinematography. *Mendelev Comm.* 2017. 27. 192.
9. *Duan Q., Xiao H., Gao W., Gong L., Sun J.* Experimental investigation of spontaneous ignition and flame. propagation at pressurized hydrogen release through tubes. with varying cross–section // *J. Hazard. Mater.* 2016. 320. 18.
10. *Ibrahim S.S. and Masri A.R.* The Effects of Obstructions on Overpressure Resulting from Premixed Flame Deflagration // *J. Loss Prev. in the Process Ind.* 2001. 14. 213.
11. *Gelfand B.E., Silnikov M.V., Medvedev S.P., Khomik S.V. /* Thermo–Gas Dynamics of Hydrogen Combustion and Explosion. Shock Wave and High Pressure Phenomena. 2012, Springer, Berlin, Heidelberg.
12. *Zel'dovich Y.B., Barenblatt G.A., Librovich V.B., Machviladze D.V.* Mathematical theory of flame propagation. M.: Nauka, 1980 (in Russian).
13. *Rubtsov N.M.* The modes of gaseous combustion. 2016, Switzerland. Springer International Publishing.

14. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya.* Penetration of methane–oxygen flames through flat obstacles with several openings // *Mendelev Comm.* 28. 2018. 99–101.
15. *Chakraborty S., Mukhopadhyay A., Sen S.* *International Journal of Thermal Sciences.* 2008. 47. 84.
16. *Polezhaev V., Nikitin S.* In 16th International Congress on Sound and Vibration, Kraków, Poland, 5–9 July 2009, 2.
17. *Lewis B. and Von Elbe G.* *Combustion, Explosions and Flame in Gases.* New York, London: Academic Press, 1987.
18. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. and Troshin K.Ya.* Interaction between laminar flames of natural gas–oxygen mixtures and planar obstacles with asymmetrical openings // *Mendelev Comm.* 2021. 31. 132.
19. *Majda A.* *Equations for Low Mach Number Combustion,* Center of Pure and Applied Mathematics, University of California, Berkeley, 1982, PAM–112.
20. *Backstrom G.* *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis.* GB Publishing, 2005.
21. <https://blog.ozeninc.com/resources/modeling-realistic-fans-with-ansys-icepak>  
kModeling Realistic Fans with Ansys Icepak (ozeninc.com)
22. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. and Shamshin I.O.,* Surface modes of catalytic ignition of flammable gases over noble metals // *Mendelev Comm.* 2022. 32. 564–566.

## **Глава 10. Использование метода скоростной киносъемки для установления закономерностей распространения пламен смесей метан – кислород в объемах сложной геометрии**

Влияние препятствий, расположенных в разнообразных объемах, заполненных горючей смесью, на распространение фронта пламени (ФП) исследуется в течение длительного времени. Эти исследования проводятся с целью установить зависимость режима горения от типа препятствий и возможность влиять на режимы горения, изменяя форму препятствий. Известно, что если состав газовой смеси далек от концентрационных пределов воспламенения, то скорость распространения пламени при наличии препятствий может быстро увеличиться до сверхзвуковых значений. При изучении быстро ускоряющегося пламени можно наблюдать ДДТ (deflagration to detonation transition), однако скорость сверхзвуковой волны горения при наличии препятствий часто ниже скорости Чепмена – Жуге. Следовательно, с практической точки зрения наиболее важный аспект в исследовании ускоренного пламени обусловлен проблемами эксплуатации двигателей и взрывобезопасности и связан главным образом с переходом быстрого горения в нестационарные квазидетонационные режимы, разрушающее воздействие которых более эффективно, чем в режиме Чепмена – Жуге. Следует отметить, что влияние препятствий может проявляться двояко: в поддержании детонационной волны в результате отражений ударных волн и в тушении детонационной волны в результате тепловых потерь. Можно перенести упомянутое на начальную стадию ускорения пламени, а именно на тот момент, когда ламинарное пламя встречает препятствие; это и является предметом настоящей главы. Взаимодействие пламени с препятствием вызывает развитие неустойчивости пламени, способствуя его ускорению. С другой стороны, контакт фронта пламени с поверхностью реактора приводит к увеличению вклада гетерогенных реакций, в частности, обрыва реакционных цепей. Этот последний процесс должен способствовать подавлению пламени. Такой неоднозначный механизм действия препятствий проявляется, в частности, в том, что физические средства подавления детонации (сетки, сопла и т.д.) не всегда эффективны. Вклад обоих этих процессов также определяется геометрией объема, в котором распространяется пламя, и материалом препятствий, с которыми взаимодействует пламя.

В данной главе установлены особенности проникновения фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород в объемах сложной геометрии в лабораторном масштабе установки. Было показано, что процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Следовательно, предварительный численный расчет ожидае-

мых особенностей распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Целью этой главы было установление газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородного пламени через препятствия различной геометрии и материалов (включая благородные металлы) с использованием высокоскоростной киносъемки.

## § 1. Взаимодействие фронта горения метановоздушной смеси при низких давлениях с препятствиями цилиндрической формы

### Аннотация

*Экспериментально показано, что фронт распространяющегося пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр не обходит вихря (дорожки) фон Кармана за препятствиями цилиндрической формы диаметром 30–50 мм, включая перфорированный цилиндр; однако эта неустойчивость при тех же условиях возникает в потоке горячих продуктов. При набегании пламени на перфорированный цилиндр наблюдается возникновение локальных очагов воспламенения на его внутренней поверхности. При математическом моделировании были учтены основные наблюдаемые особенности распространения фронта пламени: цепной разветвленный механизм горения газа и отсутствие образования вихря за препятствием при набегании на него пламени. Было показано, что качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой реагирующей/нерагирующей среды дает как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие неустойчивости в режиме распространения пламени в реагирующем потоке. Модельные расчеты подтвердили возникновение локальных первичных очагов возгорания на внутренней поверхности перфорированного препятствия.*

**Ключевые слова:** горение метана, неустойчивость, дорожка фон Кармана, препятствие цилиндрической формы, математическая модель

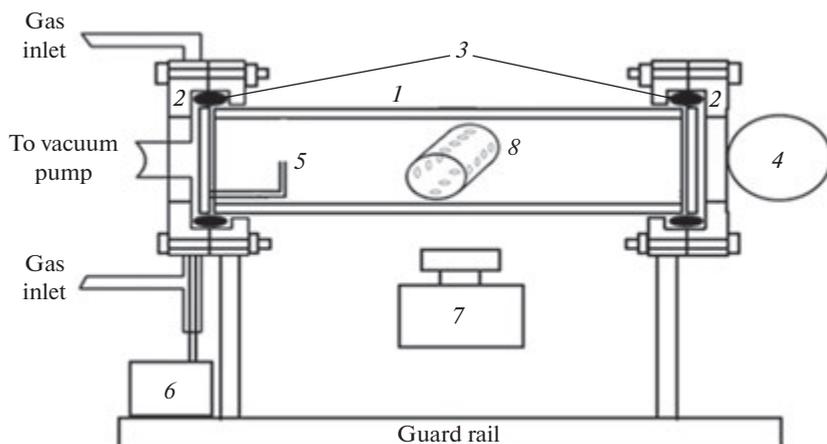
Нестабильность пламени в практических системах горения представляет большой интерес из-за многочисленных трудностей в понимании взаимосвязи гидродинамики, химической кинетики и акустики [1, 2]. Стабилизация пламени может быть достигнута различными способами в разных инженерных приложениях, например, стабилизаторы завихрений и/или пламегасители используются в газовых турбинах и полостных пламегасителях в воздушно-реактивных двигателях. Независимо от используемого метода стабилизации пламени, когда условия в камере сгорания приближаются к границам зоны стабилизации пламени (пределам стабильности), пламя дестабилизируется и в конечном итоге погасает [3]. Таким образом, важно понимать физические и химические взаимодействия в пламени в условиях, близких к нестабильности. Например, корпус обтекаемой формы может выступать как в качестве источника воспламенения поступающих топливовоздушных смесей за счет рецирку-

ляции горячих продуктов и радикалов из горючей смеси в зону рециркуляции, так и в качестве препятствия. Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями могут представлять ценность как для разработки надежных численных моделей, так и для разработки пламегасителей для снижения риска взрыва.

Очевидно, что усложнение расчетной модели из-за одновременного учета турбулентности, сложной формы камеры сгорания и многоступенчатого кинетического механизма не может гарантировать достоверность полученных расчетных данных. Например, модель Laminar Chemistry (LC) [4] и модель Eddy–Dissipation Concept (EDC) [5], использованные в [6] для рассмотрения взаимодействий турбулентность – химическая кинетика, основанные на многоступенчатой finite–rate кинетической модели (44–стадийный механизм окисления пропана) и примененные для предсказания особенностей переходных процессов при горении (воспламенение и потухание) дали противоречивые результаты даже для одинаковых составов реагирующих смесей. Это означает, что для обеспечения достоверности расчетов необходимо выявлять ключевые факторы, ответственные за исследуемые явления с использованием упрощенных моделей. Основной целью этого параграфа было установление закономерностей взаимодействия фронта горения с цилиндром как источником неустойчивости. Дорожка Бернарда фон Кармана, одна из наиболее характерных особенностей изотермических вихревых потоков, обычно не наблюдается для реагирующего потока в условиях горелки, пламя часто стабилизируется в двух отдельных симметричных слоях сдвига ниже по потоку от препятствия [7–9]. Объяснение этого эффекта не дано в литературе. Следует еще раз отметить, что эксперименты, описанные в литературе, проводили в условиях горелки, т.е. при впрыске топлива в заранее определенных местах в поток газа, содержащий окислитель. В настоящей работе изучаются другие газодинамические условия: фронт пламени хорошо перемешанной горючей смеси набегаает на цилиндрическое препятствие.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили с разбавленными  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ar}$  стехиометрическими смесями метан – кислород, при начальных давлениях 100–200 Торр и 298 К в откачиваемом горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах (рис. 1.1), снабженных входными отверстиями для напуска и откачки газа и предохранительной заслонкой, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм. Пара электродов искрового зажигания (5) была расположена вблизи торцевой части реактора. Полый цилиндр, изготовленный из алюминиевой фольги толщиной 0.2 мм, был закреплен в центре реактора с помощью тефлоновых прокладок, как показано на рис. 1.1. Использовали слабое инициирование, которое не вносит газодинамических возмущений в газ, а происходит только ламинарное горение при нормальных скоростях в десятки сантиметров в секунду. Внутренняя часть цилиндра представляла собой алюминиевую поверхность, а внешняя часть была покрыта термостойкой эмалью КО868Т. В ряде экспериментов использовали перфорированный цилиндр с 16 отверстиями диаметром 7 мм на элементах ци-



**Рис. 1.1.** Экспериментальная установка: 1 – кварцевый реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – высокоскоростная цветная кинокамера Casio Exilim F1 Pro и 8 – полый цилиндр

линдра (см. рис. 1.1). Горючая смесь ( $15.4\% \text{CH}_4 + 30.8\% \text{O}_2 + 46\% \text{CO}_2 + 7.8\% \text{Ar}$ ) была приготовлена заранее,  $\text{CO}_2$  был добавлен для уменьшения скорости фронта пламени и улучшения качества съемки;  $\text{Ar}$  был добавлен для уменьшения порога инициирования разряда. Реактор заполняли смесью до необходимого давления. Затем производили искровое зажигание (энергия разряда составила 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения фронта пламени проводили со стороны реактора (рис. 1.1) цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ c}^{-1}$ ) [9]. Съемку включали в произвольный момент перед началом воспламенения. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и производили его покадровую обработку [10]. Реагенты были марки «хч».

Управляющими уравнениями для моделирования воспламенения газа являются уравнения Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой реагирующей среды. В приложениях с турбулентным горением при дозвуковых низких скоростях это приближение является приемлемой основой для качественного моделирования [11, 12]. Закономерности, описанные ниже, были качественно интерпретированы при численном моделировании с использованием двумерных уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой реагирующей среды [11–13].

Для того, чтобы постоянно не отсылать читателя к главам 3, 4, напомним основные особенности расчетной модели. Приближение малого числа Маха получают из уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды, когда каждая переменная разложена в ряд по  $\gamma M^2$ , где  $\gamma$  – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме,  $M$  – число Маха. Для каждой переменной оставлен только член самого низкого порядка, за исключением давления  $P$ , которое делится на две составляющие: термодинамическое давление  $P_0(t)$ , однородное в пространстве, и гидродинамическое давление  $p_2(x, y, t)$ . Таким

образом,  $P = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$ ,  $P_0(t)$  – статическое давление (рассчитывают как в [13]),  $p_2$  – динамическое давление;  $\rho$  – плотность,  $T$  – температура, давление  $P$  и концентрация  $C$  являются безразмерными с их начальными значениями  $\rho_0$ ,  $T_0$ ,  $P_0 = \rho_0 R T_0$ ,  $C_0$ . Эта система уравнений представлена ниже и описывает распространение пламени в двумерной области. Индексы  $t$ ,  $x$ ,  $y$  означают дифференцирование по  $t$ ,  $x$ ,  $y$ .

$$\rho T = P \quad (a)$$

$$\rho_t + (\rho v)_y + (\rho u)_x = 0 \quad (b)$$

$$\rho(u_t + uv_y + uv_x) + \frac{P_y}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc \left( \nabla^2 v + \frac{1}{3} K_y \right) \quad (c)$$

$$\rho(v_t + vu_y + vu_x) + \frac{P_x}{\gamma M^2} = \frac{1}{Fr} + Sc \left( \nabla^2 u + \frac{1}{3} K_x \right) \quad (d)$$

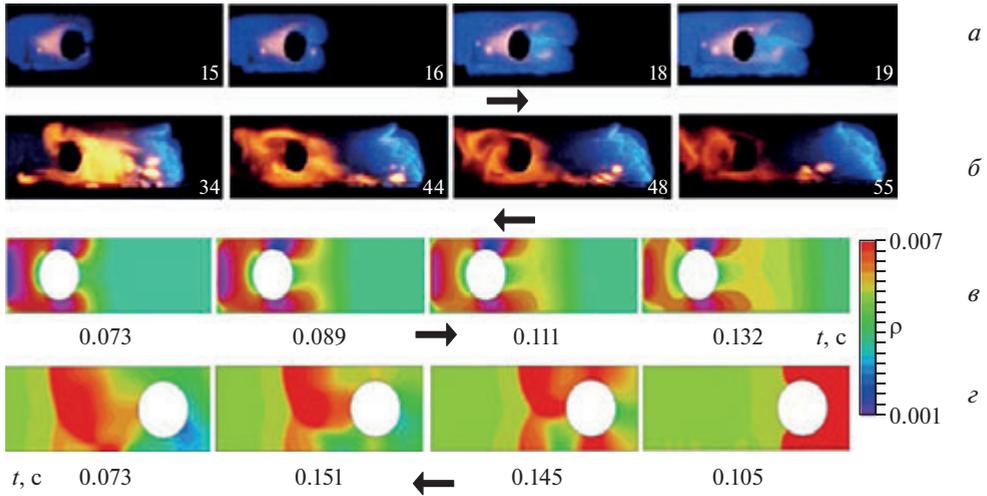
$$\rho(T_t + vT_y + uT_x) - \frac{\gamma - 1}{\gamma} P_t - \frac{(\gamma - 1)[P_t + uP_x + vP_y]}{\gamma M^2} = \nabla^2 T + \beta_1 W \quad (e)$$

$$\rho(C_t + vC_y + uC_x) = \nabla^2 C - \beta W \quad (f)$$

$$W = (1 - C) \exp(\zeta - \zeta/T) \quad (g)$$

$$P_t - \frac{\nabla^2 P}{M^2} = q(C_p - 1) \beta_1 W_t, \quad (h)$$

где  $\nabla^2 = (\dots)_{yy} + (\dots)_{xx}$  двумерный лапласиан,  $K^v = v_y + u_x$  вязкая диссипация,  $P_t = d^2 P / dt^2$   $d(\dots)/dt$  материальная производная,  $u$  и  $v$  – составляющие скорости в направлениях  $x$ ,  $y$  соответственно. Химическая реакция представлена в системе (I) (например, в [12]) единственной реакцией Аррениуса первого порядка.  $C$  – концентрация реагента,  $1 - C$  – степень превращения,  $z$  – безразмерный коэффициент, пропорциональный  $E/R$ . Безразмерные параметры – критерий Шмидта  $Sc = v/D$ ,  $D$  – коэффициент диффузии ( $0.3 \text{ см}^2/\text{с}$  при 1 атм [16]),  $\nu$  – кинематическая вязкость газа ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [16]),  $\beta$  характеризует тепловыделение в реакции,  $\beta$  – кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкёлера. Начальные значения следующие:  $\rho_0 = 0.001 \text{ г}/\text{см}^3$  [16],  $T_0 = 1$ ,  $P_0 = \rho_0 T_0$ ,  $\zeta = 10.5$ ,  $\gamma = 1.4$ ,  $\beta = 0$ ,  $\beta_1 = 0.32$ ,  $\beta_1 = 0.3$ ,  $C_p = 0.3 \text{ кал}/\text{г}\cdot\text{град}$  [16] и  $C_0 = 0$  соответственно. Эти значения использовали для расчетов, приведенных ниже. Число Льюиса равно  $Le = 1$ , что предполагает равенство  $Sc = Pr$ , где  $Pr = C_p \nu / \lambda$ ,  $\lambda$  – теплопроводность и  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении. Шкалы длины и скорости определяются как  $l_d^2 = Dt_d$  и  $U_d = l_d / t_d$  соответственно. Тогда число Рейнольдса равно  $l_d U_d / \nu = 1/Sc$ . Число Фруда  $Fr = U_d^2 / g l_d$ , где  $g$  – ускорение свободного падения, принятое равным нулю. Число Маха равно  $M = U_d / c_0$ , оно принято равным  $0.025$ , где  $c_0$  – скорость звука. Оче-



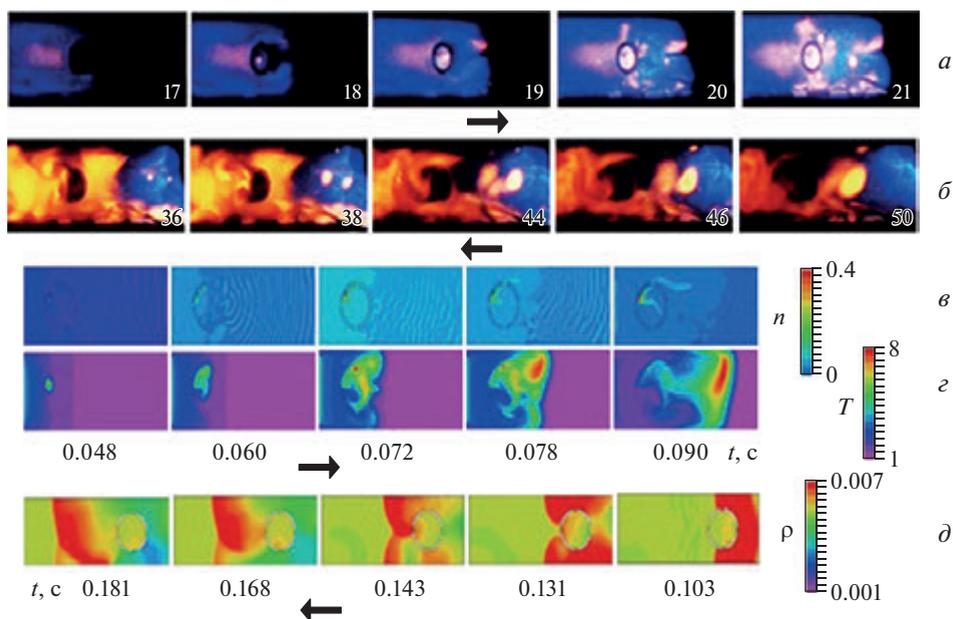
**Рис. 1.2.** Высокоскоростная цветная съемка набегания пламени в смеси 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Ar}$  на препятствие в виде цилиндра диаметром 40 мм,  $P = 175$  Торр,  $600 \text{ c}^{-1}$ ,  $T_0 = 298 \text{ K}$ . Цифры в каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения, начиная с момента иницирующего разряда.  
*a* – Распространение пламени слева направо, *b* – распространение отраженного потока продуктов реакции справа налево. *v*, *z* – численное моделирование изменения плотности газа при распространении пламени на препятствие в виде цилиндра, *v* – фронт пламени распространяется слева направо; *z* – химически инертный поток продуктов горения распространяется справа налево (для удобства сравнения с экспериментом (*a*, *b*))

видно, что если  $M = 0$ , то колебания давления отсутствуют. При  $M \rightarrow 0$  исходное значение среднего давления  $P_0$  становится намного выше, чем среднее значение  $\rho_0 U_d^2$  для колебаний давления при среднем давлении  $P_0$ . Поле скоростей определяется этими флуктуациями. Если используется стандартное представление давления, то обычная замена переменных  $P = P_0 p$  приводит к появлению коэффициента  $1/M^2$  в члене  $\text{grad } p$  в уравнении импульса [13]. Принимают, что значения давления удовлетворяют волновому уравнению (последнее уравнение (h) из системы (2)), которое может быть получено из уравнений непрерывности и импульса с учетом внутренних источников энергии и пренебрежением членами порядка  $1/M^4$  [17]. Уравнение (h) системы (1), описывающее волны в движущейся неоднородной среде с источником тепла, следует из уравнений непрерывности и импульса,  $\theta = l_d^2 / U_d^4 \rho_0 \sim 1$  – параметр, возникающий при приведении к безразмерному виду). Для того, чтобы количество уравнений соответствовало числу неизвестных, уравнение (b) исключается из системы (1) при дальнейшем анализе.

Численное исследование системы (I) было выполнено с помощью конечно-элементного анализа с использованием пакета FlexPDE 6.08 [18] (1996–2008 PDE Solutions Inc.)

### Результаты и обсуждение

Высокоскоростная цветная съемка процесса набегания пламени разбавленной смеси метан – кислород на препятствие в виде цилиндра диаметром 40 мм,  $P = 175$  Торр,  $600 \text{ c}^{-1}$ ,  $298 \text{ K}$  представлена на рис. 1.2. Цифры на каждом



**Рис. 1.3.** Высокоскоростная съемка набегания пламени на препятствие в виде перфорированного цилиндра диаметром 30 мм,  $P = 170$  Торр,  $600 \text{ с}^{-1}$ , 298 К.

*a* – Распространение пламени слева направо,

*б* – распространение отраженного потока продуктов реакции справа налево;

*в* – численное моделирование временных зависимостей безразмерной концентрации активного промежуточного вещества  $n$  при набегании пламени на препятствие в виде перфорированного цилиндра. Реагирующий поток распространяется слева направо;

*г* – численное моделирование временных зависимостей безразмерной температуры при набегании пламени на препятствие в виде перфорированного цилиндра. Реагирующий поток распространяется слева направо. На кадрах видны начальные очаги горения;

*д* – поток инертного газа распространяется справа налево (для удобства сравнения с экспериментом (*б*))

кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения в течение воспламенения, начиная с момента разряда. Как видно на рисунке, при распространении пламени слева направо (рис. 1.2, *a*) за препятствием не наблюдается образования вихря, что согласуется с результатами [7], полученными в условиях горелки; однако при распространении отраженного потока горячих продуктов реакции справа налево на то же самое препятствие возникает вихревая дорожка (рис. 1.2, *б*). Следует отметить, что съемка как процесса распространения пламени слева направо к правому торцу реактора, так и распространения потока продуктов горения, отраженного от этого торца в противоположном направлении, (каждая серия изображений *a* и *б* как на рис. 1.2 так и на рис. 1.3 получена в одном и том же эксперименте). Кроме того, данные, приведенные на рис. 1.2 и 1.3, получены при почти одинаковых условиях: значения  $T_0$ , частоты съемки, состава смеси одинаковы; значения  $P_0$  также близки друг к другу.

На рис. 1.3 представлены изображения, полученные при высокоскоростной съемке набегания фронта пламени на препятствие в виде перфорированного цилиндра (см. рис. 1.1) диаметром 30 мм при  $P = 170$  Торр, частоте кадров

600 с<sup>-1</sup>, 298 К. Как видно на рис. 1.3, аналогично эксперименту, показанному на рис. 1.2, дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени слева направо (рис. 1.3, *a*). Однако эта дорожка появляется при распространении отраженного потока продуктов реакции справа налево на то же препятствие (рис. 1.3, *b*). По сравнению с экспериментом, описанным на рис. 1.2, можно наблюдать возникновение локального первичного очага воспламенения на внутренней поверхности перфорированного цилиндра (кадры 18, 19 на рис. 1.3). Наблюдаемые экспериментальные закономерности станут предметом дальнейшего моделирования.

Чтобы выяснить причину, по которой дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени, но появляется в процессе распространения отраженного потока горячих продуктов реакции, мы рассматривали искривленный фронт пламени. Если исследуется влияние теплопередачи на кривизну пламени, то понятно, что теплопередача уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Действительно, выпуклые участки зоны химической реакции по отношению к холодным должны отдавать больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате этого охлаждение зоны реакции приводит к отставанию участков пламени, которые вырываются вперед. Противоположная ситуация будет наблюдаться в вогнутых областях, где температура будет повышаться по тем же причинам, скорость реакций увеличится, и они будут распространяться быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность вогнутой передней части пламени выровняется. Другими словами, теплопередача оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект, очевидно, отсутствует в инертном газе.

Следует отметить, что при текущем состоянии эксперимента любое сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными достоверно только в качественном аспекте, например, при качественном моделировании временной зависимости изменения скорости перемещения границы между исходным и активно реагирующим компонентами. Изучение детального кинетического механизма вносит дополнительную неопределенность в моделирование. Большая часть кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциальные множители) недостаточно точны, чтобы сделать адекватные выводы из результатов расчетов. Вопрос о полноте используемого набора реакций всегда остается открытым, т.е. важная реакция может быть упущена из виду. Более того, поскольку не существует теорем единственности для реактивных сжимаемых уравнений Навье – Стокса в приближении с малого числа Маха, совпадение расчетных величин с экспериментальными не свидетельствует о реальном соответствии расчетов эксперименту. Могут существовать другие наборы управляющих параметров, описывающие те же самые зависимости [14].

Мы предприняли попытку качественно рассмотреть выявленные экспериментальные закономерности с помощью численного моделирования с использованием уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды [11–15]. Эту осесимметричную задачу решали в цилиндрических координатах. Для любого вектора  $V$  в пространстве  $(r, z)$  имеем:

$$\text{Div}(\text{grad } V) = \frac{1}{r} \frac{\partial \left( r \frac{\partial V}{\partial r} \right)}{\partial r} + \frac{\partial \left( r \frac{\partial V}{\partial z} \right)}{\partial z}. \quad (1)$$

Как видно из приведенного выше обсуждения, анализа газодинамических факторов достаточно для качественного учета наблюдаемых особенностей, что проиллюстрировано с помощью конечно-элементного анализа с пакетом FlexPDE 6.08 [18] (1996–2008 PDE Solutions Inc., пример 2D\_PISTON\_MOVINGMESH.PDE). Эта задача моделирует двумерный поток идеального газа в цилиндре с поршнем в цилиндрических координатах  $(r, z)$ . Начальное давление газа выбирается равным 150 Торр. Граница области перемещается в соответствии с движением поршня, в то время как внутренняя сетка натягивается вместе с движущейся границей. Это приводит к фиксированной модели Лагранжа/Эйлера, в которой сетка движется, но с другой скоростью, чем газ.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left( \frac{\partial \rho u r}{\partial r} \right) / r + \frac{\partial \rho v}{\partial z} = C_1 \text{div}(\text{grad}(\rho)), \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial r} / \rho = C_2 \text{div}(\text{grad}(u)) - C_2 u / r^2, \quad (3)$$

$$+ u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial r} / \rho = C_2 \text{div}(\text{grad}(v)), \quad (4)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + u \frac{\partial P}{\partial r} + v \frac{\partial P}{\partial z} + \gamma P ((\partial r u) / \partial r / r + \partial v / \partial z) = C_1 \text{div}(\text{grad}(P)). \quad (5)$$

Здесь  $C_1 = (R/\delta) \text{sqrt}(\gamma(P_0/\rho_0))$ ,  $C_2 = \max(v, C_1)$  – сглаживающие коэффициенты, использование этих параметров обеспечивает более быструю сходимость к решению;  $t$  – время,  $r$  и  $r_0$  – плотность газа и плотность частиц,  $U$  и  $V$  – компоненты вектора скорости,  $n$  – кинематическая вязкость газа,  $P$  и  $P_0$  – текущее и исходное давление,  $g = 1.4$  – показатель адиабаты, граничные условия приведены в [12]. Как видно на рис. 1.2,  $\varepsilon$  и рис. 1.3,  $\varepsilon$ , нереагирующий газ обеспечивает нестабильность фон Кармана при набегании пламени на цилиндр (рис. 1.2,  $\varepsilon$ ) или перфорированный цилиндр (рис. 1.3,  $\partial$ ).

Следует отметить, что подавляющее большинство реакций газофазного горения имеет цепной характер (см. например, главу 7 § 3). Разветвленные цепи могут образовываться в нетепловых условиях (в которых тепло реакции практически рассеивается, особенно при низких давлениях); при тепловом взрыве интенсивный теплоотвод делает горение невозможным. В ходе разветвленной цепной реакции активные вещества, а именно свободные радикалы, образуются в быстро увеличивающемся количестве из-за разветвления цепей. Следовательно, достаточно образования одного-единственного свободного радикала (например, термически), чтобы радикалы размножились, что приводит к быстрой реакции цепного воспламенения. В то же время тепловое воспламенение при более высоких давлениях, очевидно, носит цепочно-тепловой характер. Выделение тепла ускоряет разветвление цепи, и наоборот; эта обратная связь оказывает существенное влияние даже в непо-

средственной близости от концентрационных пределов горения [19]. Кроме того, чтобы описать возникновение локальных очагов воспламенения внутри цилиндра в реагирующем газе в условиях, показанных на рис. 1.3, были рассмотрены химические процессы в объеме и на внутренней поверхности цилиндра, но без указания деталей цепного механизма. Отметим, что пакет FlexPDE 6.08 может автоматически преобразовать PDE и граничные условия в осесимметричную задачу в цилиндрических координатах [18], поэтому выше набор управляющих уравнений (система (I)) приведен в декартовых координатах.

Реакция в объеме представлена элементарным цепным механизмом: исходный реагент  $C$  производит две молекулы (или атома) активного промежуточного центра  $n$  (реакция инициирования, безразмерная константа скорости  $w_0$ )  $C \rightarrow 2n$  ( $w_0$ ) (безразмерные концентрации обозначены как  $C$  и  $n$  соответственно). Затем  $n$  вступает в реакцию с  $C$ , образуя  $3n$  и продукты (реакция разветвления, безразмерная константа скорости  $\beta_0$ )  $n + C \rightarrow 3n + \text{продукты}$  ( $\beta_0$ ).  $w_0$  можно пренебречь [20]. В простом цепном механизме, используемом в нашей работе, предполагается, что активирована реакция разветвления цепи. В этом случае простое уравнение Аррениуса в наборе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха, как в [11–14], было заменено следующими:

$$\rho(C_t + vC_r + uC_z) = \nabla^2 C - \beta_0 n W, \quad (6)$$

$$\rho(n_t + vn_r + un_z) = \nabla^2 n + 2\beta_0 n W, \quad (7)$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \text{ объемная реакция,} \quad (8)$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \text{ поверхностная реакция.} \quad (9)$$

$\beta_0$  – Кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкёлера (см. также главу 3 § 5). 2D-Цилиндр моделировали с помощью круга (с четырьмя отверстиями в случае перфорированного реактора) в середине прямоугольного реактора. Химическая экзотермическая реакция разветвления происходит на внутренних границах области. Граничные условия принимают вид  $T_t = \alpha\beta_1 W_1$  (тепловыделение;  $\beta_1$  характеризует зависимость тепловыделения от концентрации,  $\alpha = 1$  для однородной поверхности),  $n_t = \alpha\beta W_1$  (разветвление или продолжение цепей на поверхности),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\beta$  – масштабный коэффициент, который определяет продолжительность вычислений. На стенках реактора  $n = 0$  (обрыв цепи на поверхности),  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\rho_x = 0$ ,  $C_x = 0$ ,  $T_x = T_0$ , где  $x$  – безразмерная координата, нижние индексы обозначают частные производные. Предполагали, что параметры равны  $\zeta = 7.5$  (порядок величины энергии активации реакций разветвления объемного окисления метана [21]),  $\zeta_1 = 1.5$  (оценка величины энергии активации поверхностного процесса [22]),  $\beta = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ , коэффициент диффузии  $D_n = 0.9$ . Условие инициирования составляло  $T = 10$  на правой или левой границах канала.

Результаты расчетов, проведенных с использованием пакета [18], представлены на рис. 1.2, *в* и рис. 1.3, *в*, *г*. Как видно из рисунков, в расчетах удалось учесть основную наблюдаемую особенность набегания фронта пламени

на цилиндр: при распространении пламени за препятствием не наблюдается образования вихрей; простое объяснение было приведено выше. Таким образом, качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие режима распространения пламени в реагирующем потоке.

Резюмируем результаты, полученные в этом параграфе. Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями ценны как для разработки надежных численных моделей, так и для разработки пламегасителей при решении вопросов взрывобезопасности. Экспериментально показано, что фронт пламени разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр не образует вихря фон Кармана после препятствия цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. В перфорированном цилиндре образуются локальные очаги первичного воспламенения на его внутренней поверхности. При моделировании были учтены основные наблюдаемые особенности распространения фронта пламени на препятствии: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие образования вихря за препятствием при распространении пламени. Показано, что качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие режима распространения пламени в реагирующем потоке. Эта модель также иллюстрирует возникновение локальных первичных очагов воспламенения на внутренней поверхности препятствия.

## **§ 2. Особенности взаимодействия фронта пламени разбавленных смесей метан – кислород с полыми цилиндрическими и коническими препятствиями при низких давлениях**

### **Аннотация**

*Как указано выше, установление причин возникновения неустойчивости пламени в устройствах для горения газов представляет интерес из-за нерешенных проблем взаимосвязи гидродинамики, химической кинетики и акустики [1, 2]. Стабилизация пламени в инженерных приложениях достигается многими способами за счет подавления возмущений различной природы. На границах зоны стабилизации пламени горение становится неустойчивым и затухает [3] независимо от используемого метода его стабилизации. Таким образом, необходимо понимать природу физических и химических взаимодействий в пламени в условиях его распространения. Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями также важны как для разработки надежных вычислительных моделей, так и для моделирования пламегасителей в целях решения проблем взрывобезопасности.*

*Как было отмечено в предыдущем параграфе, усложнение численной модели из-за одновременного учета турбулентности, сложной формы камеры сгорания*

и многостадийного кинетического механизма не может обеспечить достоверность полученных расчетных данных [4–6]. Это означает, что даже для качественного сопоставления расчетов с экспериментом следует рассматривать упрощенные модели.

Предметом исследования в настоящем параграфе является вихревой эффект (дорожка) фон Кармана [7–9]. В предыдущем параграфе указано, что фронт пламени разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр не образует дорожки фон Кармана за препятствием цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. При моделировании были учтены основные особенности набегания фронта пламени на препятствие: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие дорожки фон Кармана за препятствием. Показано, что качественные расчеты на основе уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды с химической реакцией и без нее в приближении малого числа Маха позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие дорожки фон Кармана в реагирующем потоке, обтекающем цилиндр.

В [23] и предыдущем параграфе рассмотрены другие газодинамические условия по сравнению с [7–9]: фронт пламени перемешанной горючей смеси набегает на препятствие в виде цилиндра в отличие от экспериментов [7–9], проведенных в условиях горелки.

Основной целью данного исследования было выяснение взаимодействия фронта дозвукового пламени с другими часто используемыми объектами как источниками неустойчивости, а именно с полым конусом и полым цилиндром, оси которых совпадают с направлением распространения пламени или сгоревшего газа.

**Ключевые слова:** горение метана, неустойчивость, вихрь, препятствие, цилиндр, конус, малое число Маха, уравнения Навье – Стокса

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с разбавленными стехиометрическими смесями метана и кислорода,  $\text{CO}_2$  и Ar при начальных давлениях 100–300 Торр и 298 К в откачанном горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах (рис. 2.1), снабженных входными отверстиями для напуска и откачки газа и предохранительной заслонкой, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм. Экспериментальная установка описана в [11, 23]. Пара электродов искрового зажигания была расположена у торца реактора. Полый открытый с одного конца цилиндр (диаметром 2, 4, 6 см, длиной 15 см) или полый конус без дна (основание конуса диаметром 5 см, длиной 15 см), изготовленный из тонкого (толщиной 0.6 мм) прозрачного пластика, закрепляли вдоль оси реактора, как показано на рис. 2.1.

В горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Ar) добавляли  $\text{CO}_2$  для уменьшения скорости фронта пламени и улучшения качества съемки; Ar добавляли для уменьшения порога иницирования разрядом. Реактор заполняли предварительно приготовленной смесью до необходимого давления. Затем осуществляли иницирование (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Ско-

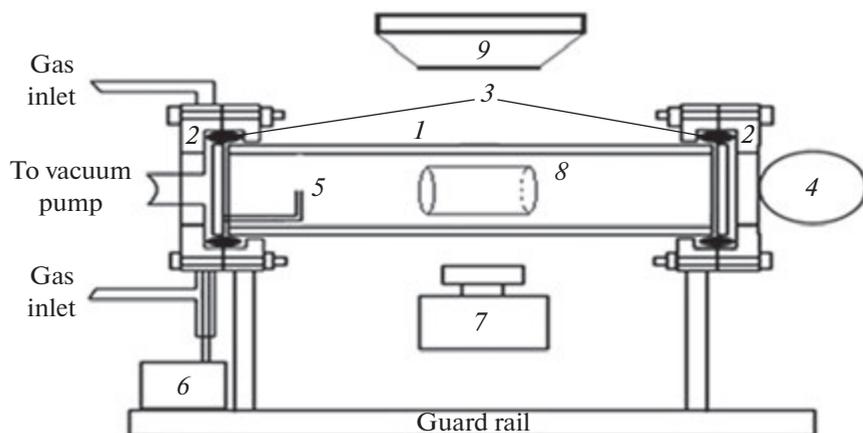


Рис. 2.1. Экспериментальная установка: 1 – кварцевый реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – высокоскоростная цветная кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 8 – полый цилиндр, 9 – отражающее зеркало, показывающее вид сверху

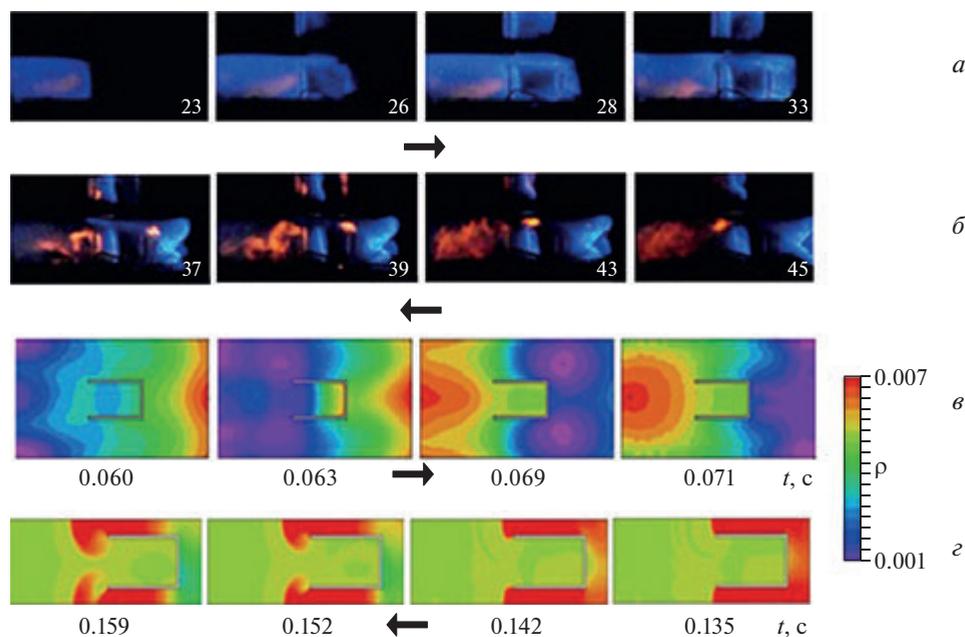
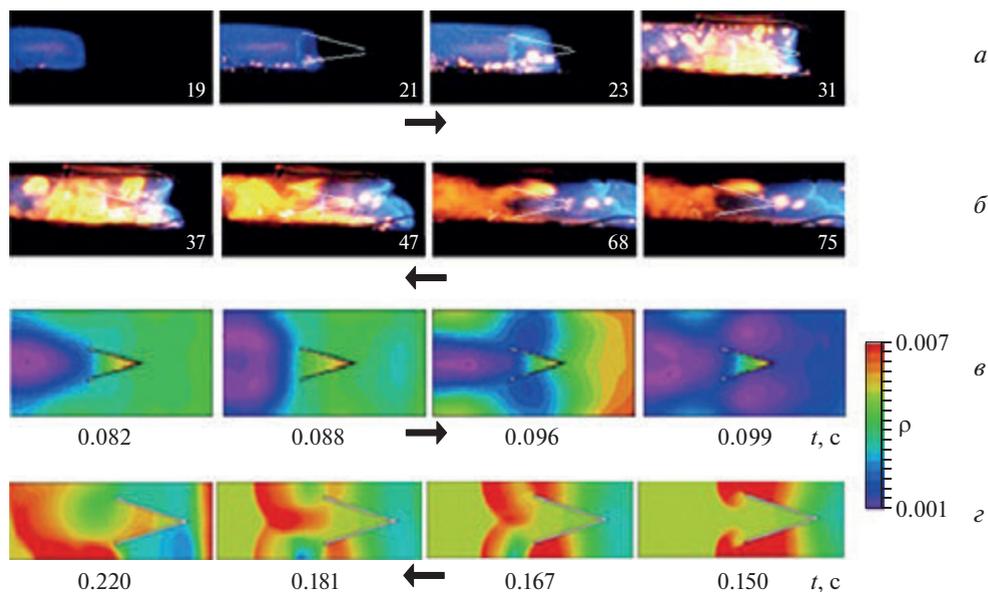


Рис. 2.2. Высокоскоростная видеосъемка распространения пламени в смеси 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Ar}$  на фоне цилиндрического препятствия диаметром основания 6 см, обращенного открытым концом к падающему пламени,  $P = 175$  Торр,  $600 \text{ c}^{-1}$ , 298 К. Цифры на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время зажигания.

*a* – Распространение пламени слева направо; *б* – распространение отраженного потока продуктов реакции справа налево; *в*, *г* – численное моделирование плотности газа при распространении пламени по цилиндрическому препятствию, *в* – реактивный поток распространяется слева направо; *г* – инертный поток, управляемый давлением, распространяется справа налево (для удобства сравнения с экспериментом (*a*, *б*))



**Рис. 2.3.** Высокоскоростная видеосъемка распространения пламени в смеси 15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Ar}$  на фоне конического препятствия диаметром основания 6 см, обращенного открытым концом к падающему пламени,  $P = 175$  Торр,  $600 \text{ c}^{-1}$ , 298 К. Цифры в каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеонизображения во время зажигания. *a* – Распространение пламени слева направо; *б* – распространение отраженного от торца потока продуктов реакции справа налево. *в*, *г* – численное моделирование плотности газа при распространении пламени по цилиндрическому препятствию; *в* – реактивный поток распространяется слева направо; *г* – инертный поток, управляемый давлением, распространяется справа налево (для удобства сравнения с экспериментом (*a*, *б*))

ростную съемку динамики воспламенения и распространения пламени проводили сбоку реактора (рис. 2.1) цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ c}^{-1}$ ) [11, 23]. Распространение пламени визуализировали с использованием одновременной регистрации вида сбоку и вида сверху с использованием поворотного зеркала (9, рис. 2.1).

Видеосъемку включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [11–14]. Использовали реагенты марки «хч».

### Результаты и обсуждение

На рис. 2.2 представлена скоростная съемка распространения фронта пламени мимо полого цилиндра диаметром 6 см, обращенного своим открытым концом к набегающему пламени.

Как видно из рис. 2.2, дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени слева направо (рис. 2.2, *a*) в соответствии с результатами [7–9], полученными в условиях горелки. Однако, вихревая неустойчивость появляется при распространении отраженного потока горячих

продуктов справа налево мимо того же препятствия (рис. 2.2, б), что было показано ранее для цилиндра, ориентированного перпендикулярно оси реактора [23]. Аналогичный эффект наблюдается для пламени и продуктов, обтекающих полый цилиндр, обращенный доньшком к набегающему пламени (на рисунках не показано).

На рис. 2.3 показана последовательность кадров видеосъемки набегания пламени на полый конус, обращенный своим открытым основанием к набегающему пламени. Как видно из рис. 2.3, аналогично эксперименту, представленному на рис. 2.2, дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени слева направо (рис. 2.3, а). Однако, вихревое движение газа возникает при распространении отраженного потока продуктов реакции справа налево (рис. 2.3, б). Аналогичный эффект наблюдается для пламени и продуктов горения при обтекании полого конуса, обращенного своей вершиной к набегающему пламени (на рисунке не показано).

Наблюдаемые экспериментальные закономерности моделировали численно. Качественное объяснение того, почему дорожка фон Кармана не наблюдается за препятствием при распространении пламени, но появляется в процессе распространения отраженного от торца реактора потока горячих продуктов, приведено в предыдущем параграфе и заключается в том, что теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе.

Мы предприняли попытку качественно учесть вышеуказанные факторы при рассмотрении воспламенения при численном моделировании с использованием уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха в сжимаемой нереагирующей среде [18]. Используем пакет FlexPDE 6.08, 1996–2008 PDE Solutions Inc. [18], пример 2D\_PISTON\_MOVINGMESH.PDE, который моделирует двумерный поток идеального газа в цилиндре компрессора в цилиндрических координатах  $(r, z)$ . Начальное давление газа выбрано равным 150 Торр. Границы области перемещаются в соответствии с движением поршня, в то время как внутренняя сетка подстраивается в пределах подвижных границ. Это приводит к фиксированной модели Лагранжа/Эйлера, в которой сетка движется, но с другой скоростью, чем газ. Уравнения этой модели представлены в § 1 (уравнения (1)–(5)).

Как видно на рис. 2.2, з и рис. 2.3, з, нереагирующий поток обеспечивает неустойчивость по фон Карману при набегании на препятствие в виде полого цилиндра (рис. 2.2, з) или полого конуса (рис. 2.3, з).

Так же как и в § 1, простое уравнение Аррениуса в наборе уравнений Навье – Стокса (система I § 1) в приближении малого числа Маха было заменено следующими (уравнения (6)–(9) § 1):

$$\rho(C_t + vC_r + uC_z) = \Delta^2 C - \beta_0 n W,$$

$$\rho(n_t + vn_r + un_z) = \Delta^2 n + 2\beta_0 n W,$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \text{ объемная реакция,}$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \text{ поверхностная реакция.}$$

$\beta_0$  – Кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкёлера (см. также главу 3 § 5). Химическая экзотермическая реакция разветвления происходит на внутренних границах области. Граничные условия принимают вид  $T_t = \alpha\delta\beta_1 W_1$  (тепловыделение;  $\beta_1$  характеризует зависимость тепловыделения от концентрации,  $\alpha = 1$  для однородной поверхности),  $n_t = \alpha\delta\beta W_1$  (разветвление или продолжение цепей на поверхности),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  – масштабный коэффициент, который определяет продолжительность вычислений. На стенках реактора  $n = 0$  (обрыв цепи на поверхности),  $u = 0$ ,  $v = 0$ ,  $\rho_x = 0$ ,  $C_x = 0$ ,  $T_x = T_0$ , где  $x$  – безразмерная координата, нижние индексы обозначают частные производные. Предполагали, что параметры равны  $\zeta = 7.5$  (порядок величины энергии активации реакций разветвления объемного окисления метана [21]),  $\zeta_1 = 1.5$  (оценка величины энергии активации поверхностного процесса [22]),  $\beta = 0.15$ ,  $\beta_1 = 0.22$ , коэффициент диффузии  $D_n = 0.9$ . Условие инициирования составляло  $T = 10$  на правой или левой границах канала.

Результаты расчетов приведены на рисунках 2.2, в, г и 2.3, в, г. Как видно на рисунках, качественно учитывается основная наблюдаемая особенность распространения фронта пламени мимо препятствий в форме полого цилиндра и полого конуса: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана; качественное рассмотрение было проведено выше. Таким образом, качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей/инертной среды в приближении малого числа Маха позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие этой неустойчивости в режиме распространения пламени.

Резюмируем результаты, полученные в данном параграфе. Фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр, распространяющийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. Причина того, что вихри не наблюдаются за препятствием при распространении пламени, но появляются в процессе распространения отраженного потока горячих продуктов, заключается в том, что перенос тепла уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Выпуклые участки зоны химической реакции в горючей смеси по отношению к холодным отдают больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате охлаждение зоны реакции приводит к отставанию областей пламени, которые вырвались вперед. Противоположная ситуация наблюдается в вогнутых областях, где температура повышается по тем же причинам. Скорость реакций увеличивается, и они распространяются быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность изогнутого фронта пламени выравнивается. Другими словами, теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе.

Численные оценки на основе акустического приближения уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволили учесть основную

наблюдаемую особенность набегания фронта пламени на препятствие в форме цилиндра: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и ее отсутствие при распространении пламени.

### § 3. Распространение ламинарных пламен смесей природного газа и кислорода в объемах сложной геометрии

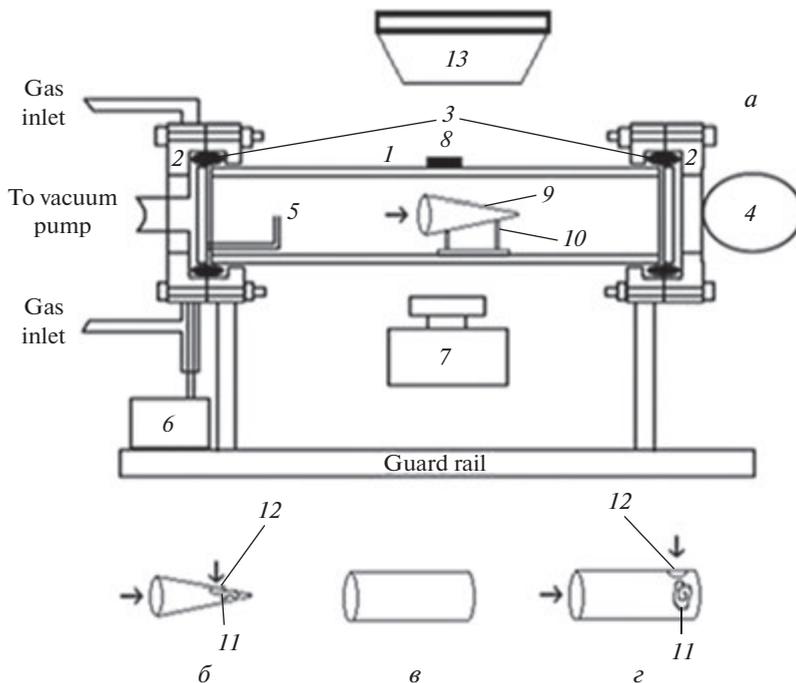
#### Аннотация

*Процессы горения в больших объемах привлекают большой интерес в последние десятилетия. Испытания в больших объемах проводятся для характеристики взрыва и детонации водородно-воздушных и водородно-кислородных смесей. В большинстве существующих экспериментов для таких типов взрывов используются ударные трубы. Небольшая часть этих работ посвящена экспериментам в сферической геометрии [24, 25].*

*Однако возможность переноса результатов малых огневых испытаний на крупные масштабы является основной проблемой, с которой сталкиваются исследователи. Поэтому трудно предсказать и предвидеть развитие крупномасштабного пожара. Для решения этой проблемы необходима разработка подхода, сочетающего эксперименты и моделирование. Более того, необходимой стратегией является многомасштабный анализ [26]. В то же время из существующих публикаций можно сделать вывод, что моделирование и, соответственно, понимание воспламенения и горения в больших объемах при наличии сеточных и иных препятствий все еще недостаточно удовлетворительны. В частности, это связано с отсутствием экспериментальных данных из-за дороговизны и опасности создания крупномасштабных экспериментальных стендов.*

*Как показано в [27], скорости распространения сферического фронта горения в рамках уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха с учетом механизма цепной реакции практически одинаковы как для малого, так и для большого масштабов. Это означает, что для дозвукового пламени, возможно, не следует ожидать проявления масштабных эффектов. Однако исключением могут быть термоакустические неустойчивости сферического фронта пламени в бедных смесях водород – воздух, поскольку в процессе распространения пламени возникают длинноволновые возмущения, которые возбуждаются заметно позже момента, когда фронт пламени касается боковых стенок небольшого лабораторного реактора. Данные, полученные в [28], являются аргументом в пользу существования масштабного эффекта при возникновении такого типа неустойчивости.*

*Как видно из вышесказанного, можно ожидать отсутствия масштабного эффекта при дозвуковом горении стехиометрических смесей углеводородов с окислителем. Поэтому, принимая во внимание тот факт, что требуемой стратегией является многомасштабный анализ, были проведены эксперименты по распространению волн горения в смесях метан – кислород в объемах лабораторного масштаба сложной геометрии. Экспериментальные данные качественно проиллюстрированы на основе реактивных уравнений Навье – Стокса для сжимаемой среды с учетом механизма*



**Рис. 3.1.** *a* – Экспериментальная установка: 1 – кварцевый реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания разряда, 7 – высокоскоростная цветная кинокамера, 8 – микрофон, 9 – полый конус, 10 – крепежный элемент, 11 – катушка провода Rh/Pd, 12 – отверстие, 13 – поворотное зеркало; *б* – полый конус с отверстием и витком проволоки Rh / Pd внутри; *в* – полый цилиндр; *г* – полый цилиндр с отверстием и витком проволоки Rh / Pd внутри

цепной реакции. Результаты должны быть важны для моделирования проблем взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

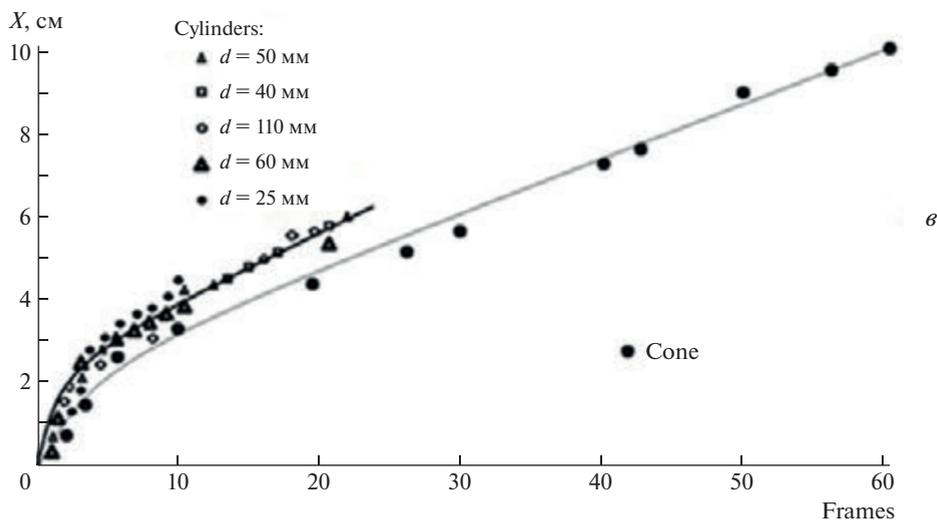
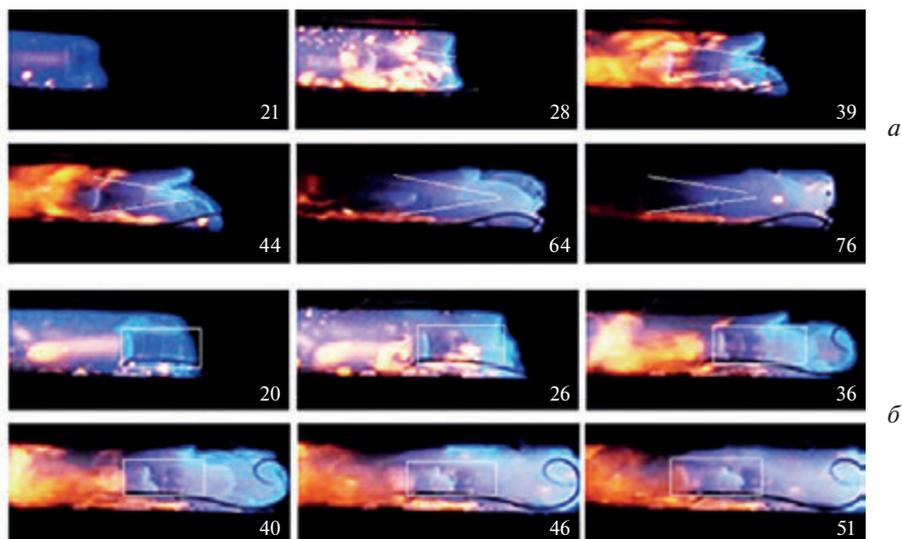
Данный параграф направлен на установление и анализ режимов проникновения фронта пламени разбавленной метано-кислородной смеси через препятствия в объемах сложной геометрии в установке лабораторного масштаба.

**Ключевые слова:** распространение пламени, родий, палладий, платина, горение, метан, кислород, воздух, препятствие, сложная геометрия, турбулентность

### Экспериментальная часть

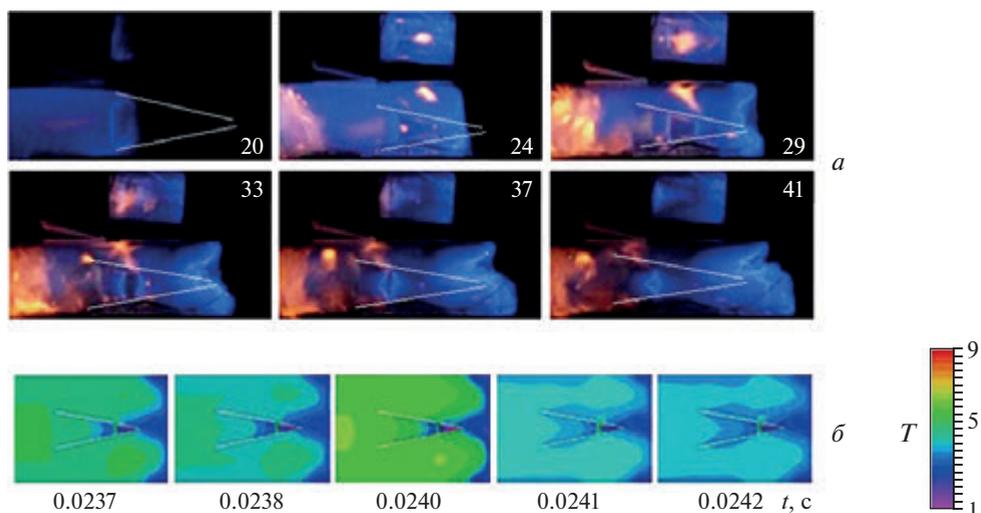
Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана – кислород, разбавленными  $\text{CO}_2$  и  $\text{Kr}$ , при начальных давлениях 100–200 Торр и 298 К в горизонтально расположенном цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 70 см и диаметром 14 см. Электрод искрового зажигания был расположен рядом с левым торцом реактора (рис. 3.1).

Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах, снабженных входами для откачки и напуска газа, а также предохранительной дверцей, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе пре-



**Рис. 3.2.** Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени: *a* – в полном конусе; *б* – в полном цилиндре; *в* – в зависимости положения фронта пламени от номера кадра.  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования

вышло 1 атм [29]. Препятствия, показанные на рис. 3.1, размещали внутри реактора. Они включали пластиковый конус с отверстием  $d = 40$  мм, направленным в сторону распространяющегося фронта пламени, и длиной 110 мм (рис. 3.1, *a*), и пластиковый конус с отверстием  $d = 40$  мм, длиной 110 мм и отверстием на образующей конуса; виток Rh/Pd проволоки помещали в вершину конуса (рис. 3.1, *б*). Использовали также пластиковые цилиндры длиной 110 мм и диаметрами  $d = 25, 40, 50, 60, 110$  мм (рис. 3.1, *в*) и пластиковый цилиндр  $d = 40$  мм с отверстием на образующей цилиндра; спираль Rh/Pd была разме-



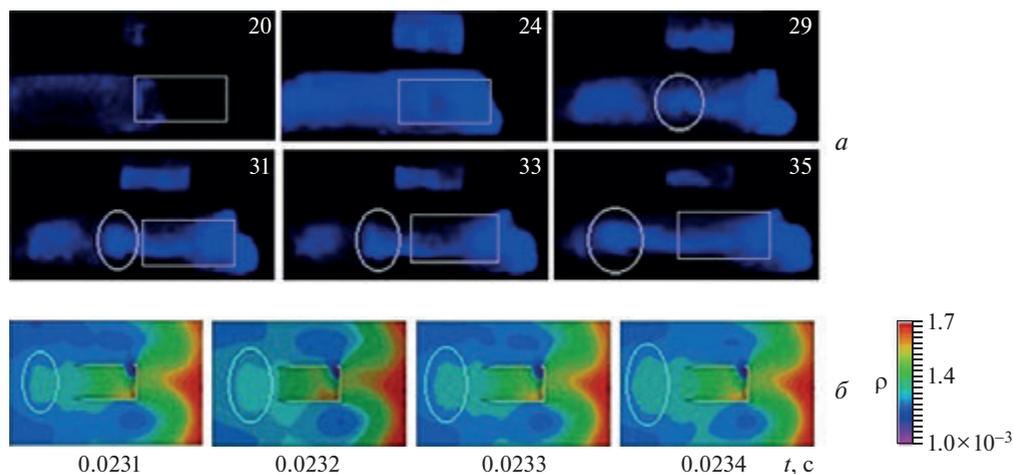
**Рис. 3.3.** *a* – Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в полном конусе с отверстием и витком из проволоки Rh/Pd внутри (рис. 3.1, *б*).  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования; *б* – результаты расчета изменения безразмерной температуры для пламени в полном конусе с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри

щена в торце цилиндра (рис. 3.1, *з*). Образец Rh был изготовлен путем электрохимического осаждения слоя Rh толщиной 15 мкм на проволоку Pd (толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм).

Использовали предварительно приготовленную горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8% Ar);  $\text{CO}_2$  добавляли для уменьшения скорости фронта пламени и улучшения качества съемки; Ar добавляли для уменьшения порога разряда. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем проводили инициирование искрой (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения фронта пламени проводили сбоку реактора цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ с}^{-1}$ ) [30]; сверху реактора располагали поворотное зеркало. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и выполняли его покадровую обработку [30]. Изменение давления в процессе горения регистрировали пьезоэлектрическим датчиком, синхронизированным с разрядом. Использовали химически чистые газы и 99.85% палладий.

### Результаты и обсуждение

На рис. 3.2 показаны результаты скоростной съемки распространения пламени в полном цилиндре (рис. 3.2, *а*) и конусе (рис. 3.2, *б*), расположенных в кварцевом реакторе. Как видно на (рис. 3.2, *а, б*), распространение пламени как в полном цилиндре, так и в конусе происходит подобно распространению пламени в кварцевом реакторе, а именно пламя достигает конца цилиндра (или вершины конуса) и торца кварцевого реактора почти одновременно. Кроме



**Рис. 3.4.** *a* – Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в полном цилиндре с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (рис. 3.1, *з*).  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования. Распространение вихревого кольца выделено белыми кружками; *б* – результаты расчета изменения безразмерной плотности пламени в полном цилиндре с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри. Распространение вихревого кольца выделено белыми кружками

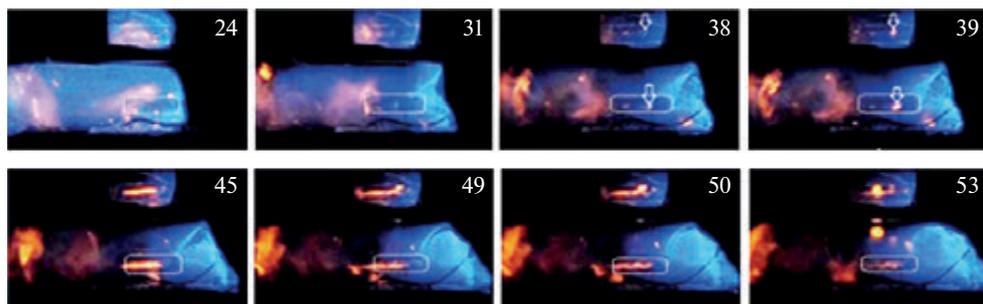
того, в полном цилиндре и в кварцевом реакторе газодинамическая неустойчивость («tulip flame» [31]) также возникает одновременно (кадр 36 рис. 3.2).

В полном конусе эта неустойчивость отсутствует. Как видно из рис. 3.2, *в*, видимая скорость пламени  $V_f$  (определяемая по зависимости положения фронта пламени от номера кадра) не зависит от диаметра полого цилиндра. Это означает, что вклады процессов тепловых потерь, и гетерогенного обрыва реакционных цепей относительно невелики. Обратим внимание, что значение  $V_f$  в полном конусе (85 см/с) меньше, чем для полого цилиндра (112 см/с), что указывает на больший вклад потерь обоих типов при распространении пламени в конусе.

Обратим внимание, что значение скорости пламени в полном цилиндре близко к экспериментальному значению для смеси  $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стехиом}} + 40\% \text{CO}_2$  [32].

На (рис. 3.3, *а*) представлены кадры высокоскоростной съемки распространения пламени в полном конусе с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (рис. 3.1, *б*). Как видно из рисунка, такая геометрия позволяет наблюдать распространение встречных пламен в полном конусе. В эксперименте одно из пламен (слева) инициируется начальным фронтом пламени, второе (справа) возникает в верхней части полого конуса при инициировании внешним пламенем через отверстие в присутствии катализатора Rh/Pd: в отсутствие катализатора в последнем случае встречного пламени не возникает.

На рис. 3.4, *а* показаны кадры высокоскоростной съемки распространения пламени в полном цилиндре с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (рис. 3.1, *з*). Такая геометрия приводит при тех же условиях (когда в полном конусе возникают встречные пламена) к генерации предположительно вихревого



**Рис. 3.5.** Высокоскоростная съемка распространения фронта пламени в полном цилиндре  $d = 20$  мм с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (рис. 3.1d).  $T_0 = 298$  К.  $P_0 = 170$  Торр. Цифра на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования. Стрелки указывают на очаг воспламенения на поверхности проволоки Rh/Pd

кольца из продуктов реакции (выделено белыми кругами), которое возникает на торце полого цилиндра (слева), инициируемое внешним пламенем через отверстие в присутствии катализатора Rh/Pd: в отсутствие катализатора предположительно вихревое кольцо не возникает.

На рис. 3.5 представлены кадры высокоскоростной съемки распространения пламени в полном цилиндре ( $d = 25$  мм) с отверстием и витком проволоки Rh/Pd внутри (рис. 3.1,  $\varepsilon$ ). Как видно из рисунка, фронт синего пламени распространяется слева направо, затем катализатор инициирует желтое пламя, которое распространяется в противоположном направлении. Как известно, фронт пламени в углеводородно-воздушной смеси в нагретом цилиндрическом реакторе всегда желтого цвета (так называемое «горячее» пламя, [21, 27]), хотя пламя при начальной комнатной температуре в той же смеси и в том же реакторе имеет синий цвет («холодное» пламя, [4, 10]). Цвет пламени обусловлен излучением радикалов CH (431 нм) и, возможно,  $\text{CH}_2\text{O}$  (470 нм). Желтый цвет горячего пламени вызван испусканием возбужденных атомов Na или недостатком окислителя, т.е. образованием сажи [21]. Считается [21], что блок реакций окисления углеводородов до CO реализуется в «синем», «холодном» пламени, а в «желтом», «горячем» пламени реализуется следующий блок реакций окисления CO до  $\text{CO}_2$ . Полученный результат означает, что используемая методика позволяет разделить во времени и пространстве «холодное» и «горячее» пламя в одном эксперименте. Полученный результат также важен для верификации численных моделей горения метана.

Отметим, что приведенный пример горения метановоздушной смеси в сложном объеме не дает возможности даже качественно предсказать поведение фронта пламени и продуктов реакции; очевидно, и то, что о достижении какого-либо количественного согласия между расчетом и экспериментом не может идти и речи.

Мы попытались качественно учесть основные факторы при рассмотрении воспламенения каталитически нагретой проволокой [33], используя безразмерные реактивные уравнения Навье – Стокса для сжимаемой среды в приближении малого числа Маха [11, 12, 27, 34], см. также § 1 этой главы. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом:  $C \rightarrow 2n(w_0)$

и  $n + C \rightarrow 3n$  + продукты. В этом случае химическая реакция, как в [27] и § 1–2 этой главы, была представлена следующими уравнениями:

$$\rho(C_t + \nu C_y + u C_x) = \nabla^2 C - \beta_0 n W,$$

$$\rho(n_t + \nu n_y + u n_x) = \nabla^2 n + 2\beta_0 n W,$$

$$W = C \exp(\zeta - \zeta/T) \text{ объемная реакция,}$$

$$W_1 = C \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) \text{ поверхностная реакция.}$$

$\beta_0$  – Кинетический коэффициент, пропорциональный второму числу Дамкёлера. Каталитическая проволока была имитирована прямоугольной областью под боковым отверстием в полом конусе или цилиндре. Химическая экзотермическая реакция продолжения цепей (без увеличения количества свободных валентностей, но с сохранением их числа) протекала на границах области. Граничные условия имели следующий вид:  $T_t = \alpha \delta \beta_0 W_1$  (тепловыделение;  $\beta_1$  характеризует удельное тепловыделение,  $\alpha = 1$  для однородной поверхности),  $n_t = \alpha \delta \beta_0 W_1$  (продолжение цепей на поверхности),  $C_t = 0.2C$  (адсорбция исходного реагента);  $\delta$  – масштабный коэффициент, который определял только продолжительность расчетов. На стенках реактора  $n = 0$  (гетерогенный обрыв цепей),  $u = 0, \nu = 0, \rho_x = 0, C_x = 0, T_t = T_0$ , где  $x$  – безразмерная координата (нижний индекс означает частную производную по времени  $t$  или абсциссе  $x$ ). Параметры принимали равными  $\zeta = 7.5$  (близкими к эффективной энергии активации реакции объемного разветвления),  $\zeta_1 = 1.5$  (энергия активации поверхностного процесса [15]),  $\beta_0 = 0.15, \beta_1 = 0.22$ . Условие иницирования  $T = 10$  было принято на левой границе прямоугольного канала, в котором располагался полый конус или цилиндр.

Решение задачи осуществлялось методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996–2008, PDE Solutions Inc [18]. Результаты расчета показаны на рис. 3.3, б и рис. 3.4, б. Как видно из рисунков, качественная модель позволяет описать основные особенности распространения фронта пламени в полом конусе и цилиндре с отверстием и витком проволоки Rh / Pd внутри, например, генерацию вихревого кольца в случае полого цилиндра.

Очевидно для описания режима возникновения горячего пламени, показанного на рис. 3.5, требуется более подробный кинетический механизм горения метана, включающий описание голубого и желтого пламен.

Таким образом, можно сделать вывод, что модельный (горение метана) процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легко воспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Как понятно из сказанного выше, предварительный численный расчет ожидаемых схем распространения пламени не всегда может обеспечить предсказание всех наблюдающихся на опыте режимов горения. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

## § 4. Взаимодействие встречных пламен в смесях метан – кислород в замкнутом реакторе, 3D-модель

### Аннотация

*В этом параграфе осуществлено 3D-моделирование особенностей взаимодействия встречных пламен смесей метан – кислород в нестратифицированном газе и в горячих продуктах сгорания с использованием программного пакета ANSYS Fluent 19R1 на основе экспериментальных данных, полученных с помощью скоростной кино съемки в замкнутом цилиндрическом реакторе при иницировании горения искровым разрядом у торцов. Установлено, что взаимодействие встречных пламен как в горячих продуктах сгорания, так и в исходной нестратифицированной смеси определяется преимущественно газодинамическими факторами; процесс горения позволяет лишь выделять и, соответственно, регистрировать газодинамические структуры. Показано, что условиях неоднородной стратификации плотности двумерные вихри могут распространяться за пределы зоны взаимодействия встречных пламен. Установлено, что трехмерная модель, использованная в работе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной среде.*

**Ключевые слова:** метан, кислород, встречные пламена, 3D-модель, газодинамика, химическая кинетика

Анализ встречных пламен предоставляет уникальную возможность понять взаимосвязь между газодинамическими процессами и химической кинетикой и может также рассматриваться в качестве модели для определения влияния физических и химических факторов на структуру пламени и его распространение [36, 37]. Заметим, что особенности взаимодействия встречных потоков газа или жидкости даже при отсутствии химического взаимодействия изучены недостаточно, хотя имеются экспериментальные данные о взаимодействии встречных потоков жидкости, которые показывают возникновение разнообразных вихревых структур [38–41].

Вихреобразование непосредственно присуще процессам течения среды в атмосфере и в Мировом океане: установлено, что как атмосфера Земли, так и Мировой океан содержат множество горизонтальных двумерных структур в различных пространственных масштабах, например, вихри, которые часто имеют длительное время существования. В работах [40–42] показано, что в среде, стратифицированной, например, по плотности, трехмерная изотропная турбулентность приводит к образованию двумерных вихревых колец. Расслоение по плотности может быть обеспечено температурным градиентом или, при наличии химического взаимодействия, разницей в концентрациях исходного реагента или промежуточных продуктов. Природными источниками энергии для этого могут служить нестабильные конвективные облака, атмосферные потоки во время гроз или извержений вулканов. Возникновение и взаимодействие двумерных структур при развитии трехмерной турбулентности в реагирующей среде практически не изучалось.

Согласно [43, 44], распространение пламени в смеси метан – кислород через единственное препятствие с небольшим круглым отверстием сопровождается воспламенением горючей смеси на некотором расстоянии от препятствия, так

называемым «скачком пламени». Длина «скачка пламени» определяется временем перехода от ламинарного течения к турбулентному, а не временем задержки воспламенения, т.е. относительный вклад газодинамических процессов представляется существенно большим, чем вклад химического взаимодействия.

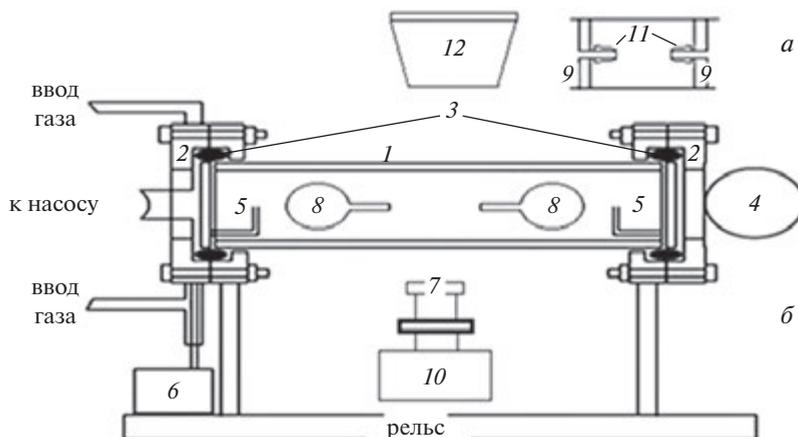
Феноменология взаимодействия встречных пламен разбавленных смесей метан – кислород при общем давлении до 200 Торр в замкнутом реакторе исследована в [45]. Было обнаружено, что при взаимодействии пламен, изначально распространяющихся в горячих продуктах реакции, возникают двумерные вихри, вызванные стратификацией плотности. При аналогичных условиях одиночная трехмерная струя горящего газа превращается в двумерное вихревое кольцо [45]. При этом было показано, что встречные пламена, распространяющиеся по исходной (нестратифицированной) смеси, взаимодействуют с образованием только трехмерных структур, что связано с фактическим отсутствием расслоения по плотности в условиях эксперимента. Это означает, что относительные вклады газодинамических процессов и химической кинетики могут отличаться от случая взаимодействия пламен исходной смеси в горячих продуктах сгорания. В этом случае анализ трехмерной модели весьма актуален для описания закономерностей распространения встречных пламен в трубах.

Целью данного параграфа является качественное 3D-моделирование особенностей взаимодействия встречных пламен смесей метан – кислород, полученных в закрытом цилиндрическом реакторе при инициировании искровым разрядом, в нестратифицированном газе и в горячих продуктах сгорания на основе экспериментальных данных, полученных методом скоростной киносъемки с использованием программного пакета ANSYS Fluent 19R1.

### Экспериментальная часть

Экспериментальная установка представлена на рис. 4.1. Эксперименты проводили в реакторе диаметром 140 мм и длиной 700 мм [43, 44] при одновременном искровом зажигании на противоположных концах реактора при общем давлении до 200 Торр (рис. 4.1). Реактор был закреплен в двух шлюзах из нержавеющей стали на торцах, снабженных входными отверстиями для от качки газа и продувки и предохранительной заслонкой, которая открывалась наружу, когда общее давление в реакторе превышало 1 атм [43–45]. В первой серии экспериментов две сжимаемых силиконовых груши диаметром 70 мм были размещены коаксиально друг напротив друга на равных расстояниях от центра реактора (рис. 4.1, б) на расстоянии 110 мм между их наконечниками. В экспериментах горячие продукты распространяющегося пламени вызывали одновременное сжатие груш и появление газовых струй из их отверстий; затем струи воспламенялись в горячем газе, образуя встречные фронты пламени, то есть «холодная» струя исходной смеси воспламенялась горячими газообразными продуктами. Зажженная струя позволяла визуализировать структуру газовых потоков в процессе путем одновременной регистрации вида сбоку и вида сверху с помощью поворотного зеркала (13, рис. 4.1).

Во второй серии экспериментов использовали другой способ получения встречных фронтов пламени. Тонкие преграды (диаметром 30 мм) с круглыми центральными отверстиями (диаметром 20 мм) были размещены вертикально в центре реактора. Отверстия были снабжены коническими (20°) насадками дли-



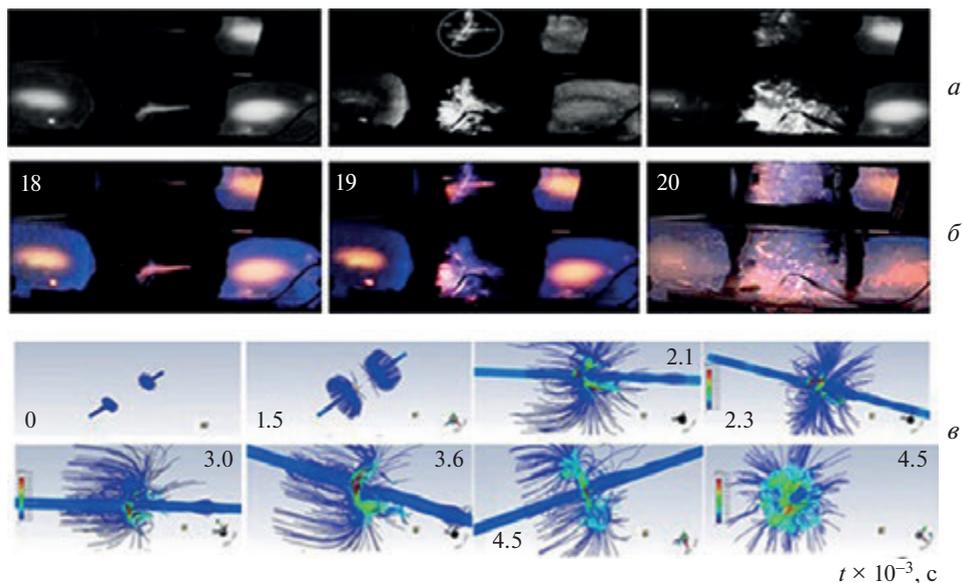
**Рис. 4.1.** *а* – Сложное препятствие, состоящее из двух плоских препятствий с центральными одиночными круглыми отверстиями с коническими насадками; *б* – экспериментальная установка: 1 – кварцевый цилиндрический реактор, 2 – шлюз из нержавеющей стали, 3 – силиконовая прокладка, 4 – затвор из нержавеющей стали, 5 – искровые электроды, 6 – источник питания, 7 – кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 8 – силиконовая груша, 9 – плоское препятствие с центральным круглым отверстием, 10 – компьютер, 11 – коническая насадка, 12 – отражающее зеркало

ной 25 мм и внутренним диаметром 20 мм (рис. 4.1, *а* (9)). Препятствия были размещены на расстоянии двух «скачков пламени» между внешними секциями сопел на равных расстояниях от центра реактора таким образом, чтобы пламя успело появиться в обоих противоположных отверстиях. В наших условиях это расстояние составило ~250 мм (рис. 4.1). Препятствия были закреплены в реакторе с помощью витоновых колец. В этом случае горячая струя исходной смеси распространялась и воспламенялась в среде холодного исходного газа.

Горючую смесь (15.4%  $\text{CH}_4$  + 30.8%  $\text{O}_2$  + 46%  $\text{CO}_2$  + 7.8%  $\text{Ar}$ ) готовили предварительно;  $\text{CO}_2$  добавляли для уменьшения скорости пламени и улучшения качества съемки;  $\text{Ar}$  добавляли для уменьшения порога разряда. Реактор заполняли газовой смесью до необходимого давления. Две пары электродов искрового зажигания были расположены на противоположных торцах реактора на равных расстояниях от его центра; эти пары были последовательно подключены к источнику питания для обеспечения двух одновременных разрядов. Каждая пара могла быть закорочена таким образом, чтобы обеспечить однократный разряд. Скоростную съемку динамики воспламенения и распространения фронта пламени проводили со стороны реактора цветной высокоскоростной цифровой камерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров  $600 \text{ с}^{-1}$ ) [43–45]. Камеру включали в произвольный момент перед осуществлением искрового разряда. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку. Использовали реагенты марки «хч».

### Результаты и обсуждение

На рис. 4.2, *а, б* представлен типичный результат скоростной съемки взаимодействия встречных пламен, распространяющихся по исходной (нестрати-



**Рис. 4.2.** Типичный результат высокоскоростной съемки взаимодействия встречных пламен, распространяющихся по исходной (нестратифицированной) газовой смеси во время одновременного инициированного воспламенения разбавленной метано-кислородной смеси с обоих концов реактора: *а* – результат компьютерной обработки изображения последовательность кадров; *б* – момент взаимодействия пламени выделен белым кругом.  $T_0 = 298^\circ\text{C}$ .  $P_0 = 200$  Торр. 600 кадров  $\cdot$  с $^{-1}$ , изображение в каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования разряда;

*в* – результат качественного расчета взаимодействия пламени с использованием программного пакета ANSYS Fluent 19R1, температурная шкала показана на 4-м и 5-м кадрах слева (процедура и условия приведены в тексте). Стрелки в правом нижнем углу указывают направления осей координат для данного «кадра»

фицированной) газовой смеси при одновременном инициированном воспламенении разбавленной смеси метан – кислород с обоих концов реактора. Как видно из рисунка, взаимодействие пламен приводит к образованию трехмерных структур; видно, что излучение в процессе горения позволяет выделять и, соответственно, регистрировать газодинамические структуры с помощью скоростной видеокамеры. Отметим, что структура, возникающая в результате взаимодействия пламен, качественно аналогична структуре, представленной на рис. 4, *а* из [45] при тех же условиях, но без использования сопел.

На рис. 4.3, *а* представлены типичные результаты скоростной съемки взаимодействия встречных пламен, вытекающих из сжимаемых груш, при начальном давлении горючей смеси 200 Торр. Как видно из рисунка, горячие продукты сгорания вызывают сжатие груш и истечение газовых струй из их отверстий; затем струи воспламеняются в горячем газе, образуя встречные фронты пламен. Укажем, что в дальнейшем изложении под стратификацией имеется в виду расслаивание, вертикальный градиент по плотности. Исходные продукты имеют одинаковую (комнатную) температуру, температура горячих продуктов сгорания может достигать 2000 К и за  $\sim 0.04$  с (время между инициированием и воспламенением встречных газовых струй) продукты сгорания

успевают расслоиться под действием силы тяжести, см., например [45], т.е. среда становится стратифицированной по плотности.

Поведение первоначально трехмерных турбулентных структур, представленных на рисунке, а именно их последующая трансформация в две пары (выделенные на рис. 3, *a*, кадры 62–64) плоских вихревых колец, расходящихся в пространстве, наблюдается с высокой воспроизводимостью при общем давлении 200 Торр. Как видно из рис. 3, *a* (кадры 63, 64), эти пары колец распространяются за пределы зоны взаимодействия встречных фронтов пламени. Это явление подобно процессу, зарегистрированному в линейно стратифицированной по плотности жидкости при столкновении двух импульсных окрашенных струй одинакового импульса и последующему образованию двух пар расходящихся вихревых колец ([40], рис. 8). В [40] установлено, что это явление определяется гидродинамическими характеристиками встречных потоков жидкости. То, что такое же явление наблюдается в газе, является дополнительным аргументом в пользу того, что оно также определяется газодинамическими свойствами среды, при этом горение позволяет визуализировать возникающие газодинамические структуры.

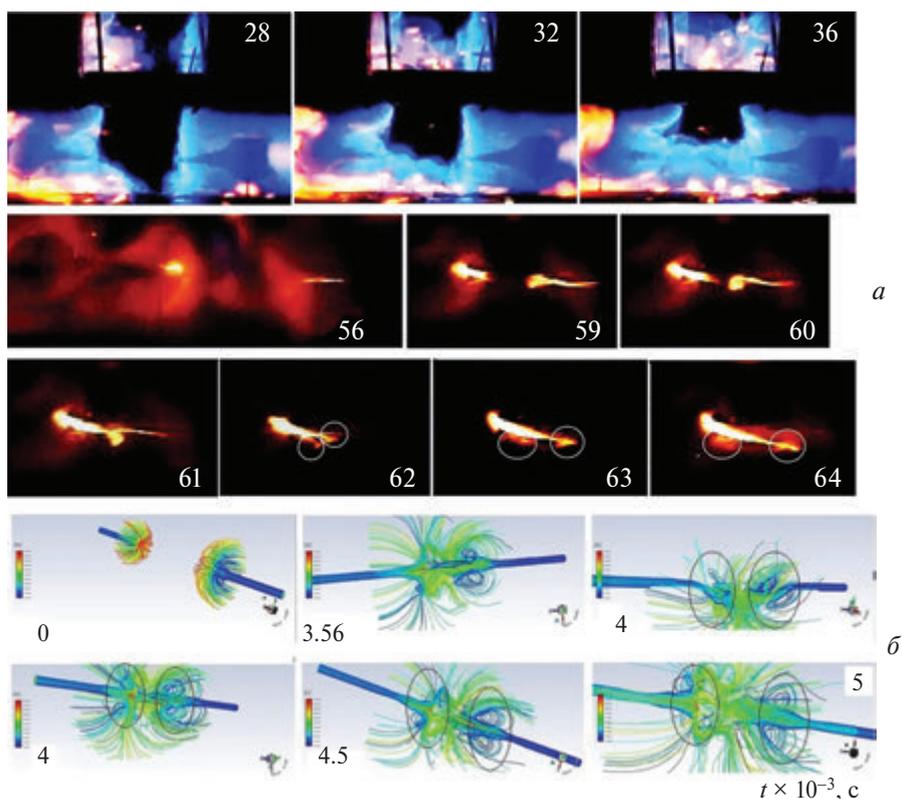
При давлениях ниже 200 Торр при прочих равных условиях режимы эволюции газодинамических структур отличаются от показанной на рисунке; некоторые режимы представлены в ([45], рис. 3).

Эти различные режимы эволюции газодинамических структур, в частности, связаны с изменяющимися направлениями расслоения плотности, вызванными температурными градиентами, возникающими в случайных процессах распада вихревых структур, образованных остывающими продуктами горения, как это показано на рис. 4.3, *a* (верхний ряд).

Напомним, что при текущем состоянии эксперимента любое сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными достоверно только в качественном смысле, например, при качественном моделировании временной зависимости изменения скорости перемещения границы между исходным и реагирующим компонентами. Детализация кинетического механизма вносит дополнительную неопределенность, поскольку большая часть кинетических параметров недостаточно точна для того, чтобы делать обоснованные выводы из результатов расчетов. Полнота набора реакций всегда остается открытым вопросом, поскольку важную реакцию можно упустить из виду. Поскольку не существует теорем единственности для уравнений Навье – Стокса в сжимаемой реагирующей среде, совпадение между расчетными величинами и экспериментальными не является аргументом в пользу соответствия между расчетом и экспериментом, поскольку могут существовать другие наборы управляющих параметров, описывающих те же экспериментальные зависимости [30].

В настоящем параграфе процесс горения был представлен без уточнения деталей кинетического механизма. В связи с изложенным выше, все приведенные ниже расчеты носят исключительно качественный характер.

Горение и газодинамические характеристики горючей смеси, воспламеняемой разрядом, были исследованы численно в рамках 3D-задачи с использованием программного пакета ANSYS Fluent 19R1.



**Рис. 4.3.** *а* – Скоростная съемка взаимодействия встречных пламен, генерируемых сжимаемыми грушами. Начальное давление 200 Торр.  $T_0 = 298^\circ\text{C}$ , 600 кадров  $\cdot\text{с}^{-1}$ . Изображение в каждом кадре соответствует номеру кадра после момента разряда;  
*б* – результат качественного расчета взаимодействия пламен с использованием программного пакета ANSYS Fluent 19R1, шкала температуры показана в «кадрах» слева (процедура и условия приведены в тексте). Стрелки в правом нижнем углу указывают направления осей координат для данного «кадра»

*Управляющие уравнения.* Уравнения Навье – Стокса решали с помощью ANSYS Fluent solver. Моделирование крупных вихрей (LES) используют для обработки потоков на бесконечности. LES – это схема, которая не применяет усреднение по времени ко всей задаче при решении уравнений Навье – Стокса, а вместо этого стремится охарактеризовать большие турбулентные структуры и аппроксимирует явления на подсеточном масштабе [46, 47]. Была выбрана модель вязкости пристеночных вихревых течений (WALE, Wall-Adapting Local Eddy-viscosity), поскольку речь идет о задаче течения, ограниченного стенками [47]. Недостатком этой модели является меньшая точность, но она аппроксимирует стенки с помощью двух уравнений и стабильна.

*Турбулентно-химическое взаимодействие.* Выбрана простейшая модель [19], чтобы установить, является ли учет газодинамических факторов достаточным для описания закономерностей, наблюдаемых в эксперименте, а именно встроенная реакция  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 891 \text{ кДж}$ , предэкспонент  $10^{15} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}$ , энергия активации  $100 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

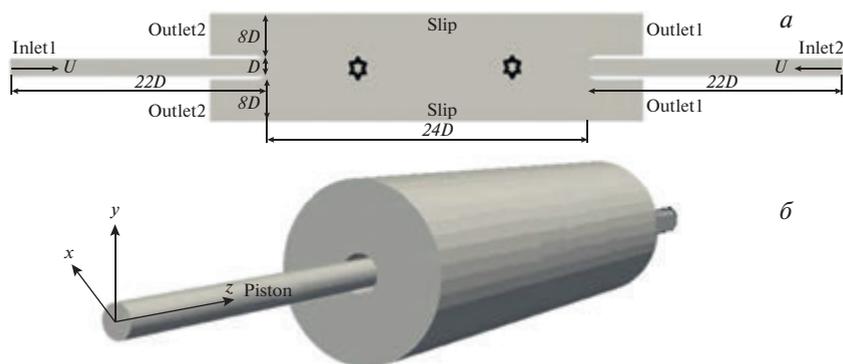


Рис. 4.4. Вычислительная область. а – Размеры и границы области; б – трехмерный вид области. Места разрядов обозначены звездочками

Исходный состав  $30\% \text{CH}_4 + 60\% \text{O}_2 + 5\% \text{CO}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$ . Использование в расчете точного состава экспериментальной смеси указывало бы на попытку авторов добиться количественного согласия с опытом, что не являлось целью данного параграфа. Поэтому из состава был исключен инертный разбавитель аргон и уменьшено количество инертного разбавителя  $\text{CO}_2$ . Стехиометрический состав горючего газа был сохранен. Таким образом, качественно горючее не изменилось.

*Вычислительная модель.* Transient, Pressure based. Процесс, зависящий от времени, вводимые параметры определяются давлением (а не плотностью, этот выбор предлагает программный пакет). Реактор имитирует поршнево-сопловое устройство. Расчетная область, состоящая из сопла и внешней области, показана на рис. 4. Внутренний диаметр сопла составляет  $D = 5$  мм. Сопло имеет форму острого клина с углом наклона наконечника  $20^\circ$ . Длина поршней составляет 11 см. Внешняя область имеет 12 см в длину с радиусом 8.5 см. Условия на входе – 100 м/с и 1300 К, условия на выходе – 0.2 атм и 900 К. Operating pressure 0.1 атм. Смесь воспламеняли с помощью искр мощностью 3 Дж, расположенных на расстоянии 3 см и  $-3$  см относительно центра реактора, начальный радиус искры составлял 0.2 см, а продолжительность искрового разряда 0.0004 с.

*Acoustics.* Волновое уравнение.

Размер элемента сетки 0.1 см, Sizing 7, Inflation Program controlled, динамическая сетка по умолчанию.

Как известно [48], при высоких центробежных ускорениях ( $10^5$ – $10^6g$ ) газовые смеси имеют тенденцию расслаиваться, причем компоненты с более высокой молекулярной массой накапливаются на периферии. Среда ANSYS позволяет предварительно задавать силу тяжести в решателе при проведении численного эксперимента. Для обеспечения в численном эксперименте стратификации продуктов реакции, в которых распространялись встречные пламена, по плотности, ускорение силы тяжести задавали равным  $10^4g$ . В численном эксперименте для встречных пламен, распространяющихся в исходной газовой смеси ускорение силы тяжести задавали равным нулю.

Отметим, что численная модель упрощена по сравнению с экспериментом.

На опыте (см. рис. 3, *a*) существует интервал времени около 0.4 с между инициированием с торцов и моментом сжатия груш; за это время смесь успевает расслоиться (см. стр. 8).

В численной модели расслоение потоков газа достигается сразу в расчете при встроенной гравитации  $10^4g$  для того, чтобы не отвлекать читателя расчетом полной геометрии установки, т.е. упростить расчет и выделить причину возникновения двумерных вихревых колец.

Поскольку, как показано ниже, удастся получить качественное согласие с опытом, то можно считать, что сделанные упрощения отражают основную особенность моделируемого явления.

Этот весьма условный метод расслоения газовой среды позволил нам качественно описать основные экспериментальные закономерности исследуемого процесса.

На рис. 2, *в* представлен результат качественного расчета взаимодействия встречных пламен, распространяющихся в исходном холодном (нестратифицированном) газе. Как можно видеть на рис. 2, *в*, газодинамическая структура пламени в момент взаимодействия пламен (и после него) остается трехмерной; в то же время внешний вид этой структуры в момент взаимодействия (кадр 19 в рисунок 1, *a, б* качественно согласуется с расчетами (2-й кадр справа, нижний ряд на рис. 2, *в*).

На рис. 3, *б* представлен результат качественного расчета взаимодействия встречных пламен, вытекающих из сжимаемых силиконовых груш, с горячими продуктами сгорания. Видно, что в стратифицированной среде первоначально трехмерные струи пламени превращаются в двумерные вихревые кольца (специально показано в боковой проекции в левом «кадре» нижнего ряда (рис. 3, *б*)); затем эти вихри расходятся в разные стороны почти в одной плоскости, что качественно согласуется с экспериментом, приведенным на рис. 3, *a*), а также в [5] (рис. 8) при изучении вихревых структур в жидкости.

Это означает, что трехмерная модель, использованная в настоящем параграфе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной среде.

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе. С помощью скоростной киносъемки установлены основные закономерности процесса взаимодействия встречных пламен метан – кислород в замкнутом цилиндрическом реакторе при инициировании искровым разрядом у торцов. Установлено, что газодинамические факторы играют важную роль при взаимодействии встречных пламен как в горячих продуктах сгорания, так и в исходной нестратифицированной смеси; в условиях неравномерной стратификации плотности двумерные вихри могут распространяться за пределы зоны взаимодействия встречных пламен. Знание закономерностей этого явления важно для решения проблем взрывобезопасности, поскольку вихри пламени в форме двумерных вихревых колец могут проникать через узкие зазоры, например, в производственных помещениях. Установлено, что модель, использованная в параграфе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной сре-

де. Таким образом, расчетные результаты качественно согласуются с данными эксперимента и могут служить основой для дальнейшей, более детальной интерпретации обнаруженных явлений.

### Выводы к главе 10

Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями ценны как для разработки надежных численных моделей, так и для разработки пламегасителей при решении вопросов взрывобезопасности. Экспериментально показано, что фронт пламени разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр не образует вихря фон Кармана после препятствие цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. В перфорированном цилиндре образуются локальные очаги первичного воспламенения на его внутренней поверхности. При моделировании были учтены основные наблюдаемые особенности распространения фронта пламени на препятствие: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие образования вихря за препятствием при распространении пламени. Показано, что качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие режима распространения пламени в реагирующем потоке. Эта модель также иллюстрирует возникновение локальных первичных очагов воспламенения на внутренней поверхности препятствия.

Экспериментально показано, что фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр, распространяющийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. Причина того, что вихри не наблюдаются за препятствием при распространении пламени, но появляются в процессе распространения отраженного потока горячих продуктов, заключается в том, что перенос тепла уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Выпуклые участки зоны химической реакции в горючей смеси по отношению к холодным отдают больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате охлаждение зоны реакции приводит к отставанию областей пламени, которые вырвались вперед. Противоположная ситуация наблюдается в вогнутых областях, где температура повышается по тем же причинам. Скорость реакций увеличивается, и они распространяются быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность изогнутого фронта пламени выравнивается. Другими словами, теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе.

Численные оценки на основе акустического приближения уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволили учесть основную наблюдаемую особенность набегания фронта пламени на препятствие в форме цилиндра: при распространении пламени за препятствием не наблюдается до-

рожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и ее отсутствие при распространении пламени.

Установлено, что модельный (горение метана) процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Как понятно из сказанного выше, предварительный численный расчет ожидаемых схем распространения пламени не всегда может описать все экспериментальные режимы горения. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Установлены основные закономерности процесса взаимодействия встречных пламен метан – кислород в замкнутом цилиндрическом реакторе при иницировании искровым разрядом у торцов с помощью скоростной киносъемки. Установлено, что газодинамические факторы являются преобладающими при взаимодействии встречных пламен как в горячих продуктах сгорания, так и в исходной нестратифицированной смеси; в условиях неравномерной стратификации плотности двумерные вихри могут распространяться за пределы зоны взаимодействия встречных пламен. Установлено, что трехмерная модель, использованная в работе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной среде.

### Литература к главе 10

1. Lovett J.A., Brogan T.P., Philippona D.S., Keil B.V. and Thompson T.V. Development Needs for Advanced Afterburner Designs (2004) 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2004–4192, Fort Lauderdale, Florida.
2. Ebrahimi H.B. Overview of Gas Turbine Augmentor Design, Operation, and Combustion Oscillation (2006) 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2006–4916, Sacramento, California.
3. Ballal D. Combustor Stability & Lean Blowout, (2004) 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 2004–3546, Fort Lauderdale, Florida.
4. Magnussen B.F. The Eddy Dissipation Concept: A Bridge Between Science and Technology (2005) ECCOMAS Thematic Conference on Computational Combustion, Lisbon.
5. Goldin G.M. Evaluation of LES Subgrid Reaction Models in a Lifted Flame, (2005) 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, AIAA 2005–555, Reno, Nevada.
6. Gokulakrishnan P., Bikkani R., Klassen M.S. and Roby R.J. Influence of Turbulence-Chemistry Interaction in Blow-out Predictions of Bluff-Body Stabilized Flames (2009) 47<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition, Orlando, Florida.
7. Cross C.N. Combustion heat release effects on asymmetric vortex shedding from bluff bodies (2011) PhD Thesis, Georgia Institute of Technology.
8. Tovar J.M. Advances in Turbulent Combustion Dynamics Simulations in Bluff-Body Stabilized Flames (2015). Mr of Science Thesis, Univ. of California, Los Angeles.
9. Hu J., Wang Z., Zhao W., Sun S., Sun C. and Guo C. Numerical Simulation on Vortex Shedding from a Hydrofoil in Steady Flow // J. Mar. Sci. Eng. 8 (2020). 195–215.

10. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya. and Kalinin A.P.* Catalytic activity of Pt and Pd in gaseous reactions of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> oxidation at low pressures // *Mendelev Comm.* 30 (2020), 121–123.
11. *Alasard T.* Low Mach number limit of the full Navier-Stokes equations, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 180 (2006)1–73.
12. *Akkerman V., Bychkov V., Petchenko A., Eriksson L.-E.* Accelerating flames in cylindrical tubes with nonslip at the walls // *Combustion and Flame*. 145 (2006). 206–211.
13. *Nicoud F.* Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows // *Journal of Computational Physics* 158 (2000) 71–90.
14. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* Initiation and Flame Propagation in Combustion of Gases and Pyrophoric Metal Nanostructures. Springer International Publishing, 2021.
15. *Rubtsov N.M.* The Modes of Gaseous Combustion. Springer International Publishing, 2016.
16. *Tables of Physical Values* / ed. I. K. Kikoin. Moscow: Atomizdat 1976 (in Russian).
17. *Lighthill M.J.* On Sound Generated Aerodynamically. II. Turbulence as a Source of Sound. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 222 (1954), 1–19.
18. *Backstrom G.* Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis. GB Publishing, 2005.
19. *Semenov N.N.* Some problems relating to chain reactions and to the theory of combustion (1956). Nobel Lecture, December 11.
20. *Posvyanskii V.S.* VeloCity and Propagation Limits of Isothermal Flames. PhD These. Moscow: Inst. of Chemical Physics USSR, 1976 (in Russian).
21. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, flames and explosions of gases. Third edition. United States, 1987.
22. *Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov A.I., Rodionov I.D., Troshin K.Ya., Tsvetkov G.I. and Chernysh V.I.* Study of Combustion of Hydrogen–Air and Hydrogen–Methane–Air Mixtures over the Palladium Metal Surface Using a Hyperspectral Sensor and High-Speed Color Filming. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 13 (2019). 305–312.
23. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya.* Interaction of the combustion front of methane-air mixture at low pressures with obstacles of cylindrical shape. *Fire Phys // Chem*. 2021.V. 1. P. 174.
24. *Richardson E., Skinner T., Blackwood J., Hays M., Bangham M., Jackson A.* An experimental study of unconfined hydrogen–oxygen and hydrogen–air explosions. Joint Army-Navy-NASA-Air Force (JANNAF) Combustion Conference, 2015, Report Number M15-4263, 20150002596.pdf
25. *Shepherd J.E.* Detonation in gases // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009. V. 32. P. 83.
26. *Vincent C., Sabatini F., Heymes L.F., Longuet C. et al.* Multi-scale Experiments of Household Materials Burning // *Chemical Engineering Transactions*, AIDIC, 2015, V. 43. P. 2419.
27. *Rubtsov N.M., Alymov M.I., Kalinin A.P., Vinogradov A.N., Rodionov A.I., Troshin K.Ya.* Remote studies of combustion and explosion processes based on optoelectronic methods / Melbourne: AUS PUBLISHERS, 2022.
28. *Rubtsov N.M.* The Modes of Gaseous Combustion, 2016, Springer International Publishing, Switzerland.
29. *Rubtsov N.M., Naboko I.M., Seplyarskii B.S., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. and Troshin K.Ya.* Interaction of the laminar flames of natural gas–oxygen mixtures with planar obstacles, diffusers and confusers // *Mendelev Comm.* 2016. V. 26. P. 61.
30. *Rubtsov N.M.* Key Factors of Combustion. From Kinetics to Gas Dynamics, 2017, Springer International Publishing, Switzerland.

31. *Clanet C., Searby G.* On the «tulip flame» phenomenon // *Combustion and Flame*. 1996. V. 105. P. 225.
32. *Mazas A., Lacoste D., Schuller T.* Experimental and numerical investigation on the laminar flame speed of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures diluted with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, ASME Turbo Expo 2010, Glasgow, United Kingdom. P. GT2010-22512, hal-00497963.
33. *Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Troshin K.Ya.* Features of hydrogen and deuterium ignition over noble metals at low pressures // *Combustion and Flame*. 2020. V. 218. P. 179.
34. *Jackson T.L., Macaroeog M.G., Hussaini M.Y.* Role of Acoustics in Flame/Vortex Interactions, NASA Contractor Report 191429 APR22, ICASE Report No. 93–4, 1993.
35. *Chalet D., Mahe A., Migaud J. and Hetet J.-F.*, A frequency modelling of the pressure waves in the inlet manifold of internal combustion engine // *Applied Energy*. 2011. V. 88. P. 2988.
36. *Vaibhav P., Gulakhe R.B.* Yarasu IJSTE – Numerical Analysis of Syngas Premixed Flame in Counter-flow Arrangement, 2015, 1, 62.
37. *Jassim M. Abdulkarim Jaff* // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2015. 6. 780.
38. *Meleshko V.V., Gourjii A.A. and Krasnopol'skaya T.S.* Vortex rings: History and State-of-the Art // *Journal of Mathematical Sciences*. 2011. 173. 2.
39. *Iyer A.G.* Investigation of unsteady stretch effects using premixed counterflow flames. PhD Thesis, 2018, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.
40. *Voropayev S.I., Afanasyev Y.D., Korabel V.N., Filippov I.A.* *Phys. Fluids*. 2003. 15. No. 11. 3429–3433.
41. *Beckers M.* Dynamics of vortices in a stratified fluid. PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1999. <https://doi.org/10.6100/IR527428>.
42. *Mckeown R., Ostilla-M'ónico R., Pumir A., Brenner M.P. and Rubinstein S.* *Phys. Rev. Fluids*. 2018. 3. 124702.
43. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Naboko I.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K. Ya.* Non-steady Propagation of single and Counter Hydrogen and Methane Flames in Initially Motionless Gas // *Mendelev Comm*. 2014. 24. 308.
44. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya.* Penetration of the laminar flames of natural gas–oxygen mixtures through conical obstacles // *Mendelev Commun*. 2019. 29. 108–110.
45. *Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I. and Troshin K.Ya.* Modes of interaction of counterflow flames in diluted methane–oxygen mixtures in a closed reactor. *Mendelev Commun*. 2023. 33. 433–435, DOI:10.1016/j.mencom.2023.04.043.
46. *Ritter D.B.* Computational investigation of flow fields and detailed chemistry impacts on ignition delays. Master Thesis, Georgia Institute of Technology, 2020.
47. *Patil S.S. and Nandgaonkar M.R.* Numerical analysis of gasoline fuel with laser ignited spark ignition. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, 1240, 012037.
48. *Reay D., Ramshaw C.A.* *Harvey Intensification of Separation Processes in Process Intensification (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2013, Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00253-0>.

## Заключение

Рассмотрен метод мультиспектрального анализа данных дистанционного зондирования и проведена оценка возможностей мультисенсорной съемки, проводимой в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона. Различные комбинации данных позволили осуществлять географическую привязку изображений, выявлять детальную структуру анализируемой сцены, изучать спектральный состав излучения объектов и различать по нему точечные источники, что особенно важно, например, для обнаружения очагов пожаров, определения их координат. Одним из очень перспективных оптоэлектронных устройств является гиперспектрометр. Актуальность проводимых в России работ по созданию новых типов гиперспектральных модулей определяется их способностью извлекать максимум информации из оптического излучения, восходящего от дистанционно зондируемых объектов, а также наметившимся в 90-е годы прошлого столетия отставанием отечественных разработок от разработок, выполненных за рубежом. Разработанные в ЗАО «НПЦ «Реагент» гиперспектральные модули по своим техническим характеристикам не уступают и даже превосходят современные зарубежные авиационные изображающие спектрометры. В частности, это касается пространственного разрешения и числа спектральных каналов модулей. ЗАО «НПЦ «Реагент» освоено промышленное производство гиперспектральных модулей УФ, видимого и ближнего ИК-диапазона. Натурные испытания разработанных и изготовленных приборов подтвердили правильность заложенных в них конструкторских решений и возможность по данным гиперспектрального зондирования уверенно определять тип и состояние зондируемых природных и антропогенных объектов в интересах решения множества научных, отраслевых и иных задач. В частности, показывается, что совместный анализ данных различных сенсоров позволяет добиться значительного синергического эффекта. В этой книге рассматриваются некоторые разработанные в НПЦ «Реагент» гиперспектрометры, а также очень интересная разработка – УФ-сенсор. Большая часть книги посвящена описанию результатов по дистанционному изучению процессов горения и взрыва в лабораторных условиях.

Экспериментально установлено, что сферические пламена бедных (6–15%  $H_2$ ) водородо-воздушных смесей имеют ячеистую структуру. В смесях, 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. Показано,

что анализ экспериментальных данных по распространению пламени в бедных смесях не дает возможности различить результаты расчета по двумерной модели с учетом и без учета конвекции. Экспериментально показано, что добавки изобутена  $C_4H_8$  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.

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<sup>2</sup>, 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.

В статической установке перепускного типа с тангенциальным напуском исследуемой смеси экспериментально обнаружен эффект термического воспламенения горючих смесей при температурах реактора, значительно ниже температуры термического воспламенения. При этом разница между температурой реактора и температурой термического воспламенения может достигать более 150 К. Этот эффект вызван, прежде всего, наличием центростремительных сил, неизбежно возникающих при формировании вихревого потока газа. Результатом действия этих сил на поток является радиальное расслоение газа по плотностям и, следовательно, по температурам. В центральной области формируется наиболее горячий и малоподвижный газ и, кроме того, хорошо теплоизолированный от стенок реактора. Исключена возможность его перемешивания со свежими холодными массами газа. Повышение давления в реакторе, вызванное напуском смеси, приводит к адиабатическому сжатию и дополнительному нагреву газа. Центростремительные силы способствуют тому, что тепло, которое начинает выделяться с началом химической реакции, аккумулируется в центральной области реактора, создавая, таким образом, благоприятные условия для термического воспламенения.

С использованием различных методов визуализации водородного пламени экспериментально установлено, что термическое воспламенение гремучей смеси всегда начинается на стенках реактора и затем горение переходит в объем, т.е. реализуются стадии прогрева (в условиях опытов период индукции

превышает 10 с), локального воспламенения и распространения пламени. Это означает, что однородное воспламенение не имеет места, а имеет место воспламенение нагретой химически активной поверхностью.

Показано, что учет реакции развития цепей на поверхности позволяет осуществить качественное моделирование возникновения локальных очагов воспламенения с использованием системы уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха на однородно химически активной стенке цилиндрического реактора.

Установлено, что качественное рассмотрение с использованием приближенной теории скорости пламени приводит к выводу, что уравнение, полученное для нераспределенной задачи, качественно справедливо в рамках ошибки эксперимента для воспламенения, которое начинается с возникновения локального очага на наиболее химически активном участке поверхности и последующего распространения пламени. Можно показать также, что в диффузионной области обрыва цепей, где нижний предел превышает 10 Торр и имеет место неоднородное воспламенение с заметным разогревом, уравнение предела, полученное для однородного воспламенения, также справедливо в рамках ошибки эксперимента.

На примере горения стехиометрических смесей *n*-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 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. В настоящей книге с помощью методов 4D-оптической спектроскопии и цветной скоростной кино съемки впервые экспериментально установлены особенности горения в ячейках пламени, вызванных гидродинамической неустойчивостью.

Кроме того, в результате прямой экспериментальной проверки гипотезы Ландау о гидродинамической неустойчивости плоского фронта пламени была установлена взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического. Сказанное означает, что в ячейке фронта горения, вызванной неустойчивостью любой природы (термодиффузионной, гидродинамической, термоакустической), осуществляется полный цикл превращений, характерный для данного процесса горения. Показано, что любая ячейка горения представляет собой, по существу, отдельный «химический реактор», в каждом из которых осуществляется процесс полного химического превращения. Полученные результаты по спектральному изучению и визуализации распространения фронтов неустойчивых пламен важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

Обнаружен ячеистый режим горения 40%-й смеси водорода с воздухом в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270–350 °С при атмосферном давлении. С помощью методов рутинной и 4D-оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цвет-

ной 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. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволокой и фольгой как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации  $19 \pm 3$  ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и гетерогенных 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.

Экспериментально показано, что в случае проникновения пламени через препятствие газодинамические факторы, например, турбулизация пламени, могут определять кинетику процесса, в том числе переход низкотемпературного горения углеводорода в высокотемпературный режим.

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 заметно подавляют распространение пламени, что может быть связано как с тепловыми потерями из фронта пламени, так и с гетерогенным обрывом реакционных цепей на препятствии. 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 конфузора, но проникает со стороны диффузора. 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. В рамках приближенного рассмотрения с использованием уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды качественно описаны особенности распространения пламени через препятствие конической формы с дополнительными отверстиями на образующих конфузора, а именно то, что пламя не проникает через центральное отверстие конфузора, но проникает только через центральное отверстие диффузора, даже при наличии отверстий на образующих конуса. Проведенное моделирование в малых объемах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двусторонним пламяпреградителем в трубе может служить система из двух конфузоров, воронки которых расположены на оси трубы по

потоку газа и против него, поскольку аварийная ситуация может произойти до и после препятствия. Посредине могут располагаться отверстие или вентиль.

Экспериментально исследованы особенности проникновения фронта пламени через прямоугольные отверстия в сравнении с круглыми с использованием цветной киносъемки и визуализации газового потока. Показано, что длина «скачка пламени» после отверстия в препятствии преимущественно определяется временем возникновения ламинарно-турбулентного перехода, а не периодом задержки воспламенения.

С использованием 4D-спектроскопии, комбинированной со скоростной цветной киносъемкой, установлено, что радикалы  $C_2$  в регистрируемых количествах и основное тепловыделение в процессе наблюдаются после прохождения пламенем первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве «холодное» и «горячее» пламена в одном эксперименте. Полученный результат также важен для верификации численных моделей горения метана. Кроме того, полученные результаты важны для решения проблем безопасности взрыва для объемов со сложной геометрией.

Установлено, что температура воспламенения смеси 40%  $H_2$  – воздух в присутствии металлического палладия (70 °С, 1 атм) на ~200 °С меньше, чем над поверхностью платины (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd инициирует воспламенение смесей (30÷60%  $H_2$  + 70÷40%  $CH_4$ )<sub>стехиом</sub> + воздух; фольга Pt не инициирует горение этих смесей до 450 °С. Эффективная энергия активации воспламенения над Pd оценена как ~3.5 ккал/моль.

Обнаружено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при 1,75 атм смесей 30% метан + 70% водород + воздух ( $\theta = 0.9$ ,  $T = 317$  °С) и 30% пропан + 70% водород + воздух ( $\theta = 1$ , 106 °С), измеренная методом «подхода снизу» по температуре, уменьшается в ходе последующих воспламенений и составляет 270 °С для смеси, содержащей водород – метан и 32 °С для смеси, содержащей водород – пропан. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место гистерезис. Температура предела воспламенения смесей 30% ( $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ) + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 0.6, 1.1, 1.2, 1.2$ , соответственно) над поверхностью палладия составляет 19÷35 °С при 1,75 атм; гистерезис отсутствует. Показано, что бедная ( $\theta = 0.6$ ) смесь 30% этан + 70% водород + + воздух имеет самую низкую температуру предела воспламенения: 24 °С при 1 атм. Эффективная энергия активации воспламенения смесей над палладием оценена как ~2.4 ± 1 ккал/моль. Установлено, что обнаруженное в настоящей работе разнесение полос излучения  $CH$  и  $Na$  во времени при горении смеси 30% пропан + 70%  $H_2$  + воздух ( $\theta = 1$ ) обусловлено возникновением гидродинамической неустойчивости пламени при касании им торца цилиндрического реактора.

Обнаружено, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород – метан – кислород давлениями нагретыми проволоками палладия, платины, никрома и кантала (фехрала) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный

качественный расчет позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$  в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 20–250 °С с использованием гиперспектрометров в интервале 400–1650 нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что каталитическое воспламенение смесей дейтерий – воздух в исследуемом диапазоне температур наблюдается при содержании дейтерия более 12%; при содержании дейтерия менее 12% наблюдается только интенсивный нагрев каталитической проволоки. Показано, что начальный очаг воспламенения возникает на поверхности катализатора. В последующих экспериментах при тех же условиях местоположение исходного центра меняется. Установлено, что верхний предел каталитического воспламенения смеси  $\text{D}_2 + \text{воздух}$  над дейтеридом родия заметно ниже, чем нижний предел смеси  $\text{H}_2 + \text{воздух}$  над гидридом родия; таким образом,  $\text{D}_2$  более горюч, чем  $\text{H}_2$  над родием при давлении выше 1 атм; пределы каталитического воспламенения даже ниже 20 °С, хотя скорости пламени водород – воздух и температура пламени в смесях того же состава значительно выше, чем у смесей дейтерий – воздух. Природа обнаруженного кинетического обратного изотопного эффекта определяется высокой активностью дейтерида родия по отношению к реакции окисления дейтерия.

Впервые проведены экспериментальные исследования горения дейтерия + + монооксида углерода на воздухе над металлом Rh/Pd при общем давлении 1÷2 атм и начальных температурах в диапазоне 20÷200 °С с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения на поверхностях благородных металлов от температуры. Установлены закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – монооксид углерода – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1–2 атм и температурах 25–300 °С с использованием гиперспектрометров в интервале 400–1650 нм и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости нижнего каталитического предела воспламенения смесей  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  и  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки в пределах погрешности эксперимента. Вместе с тем то, что температурные зависимости верхнего предела каталитического воспламенения дейтерия и водорода в смеси с CO сильно различаются, а нижнего предела очень близки, может быть обусловлено различной адсорбционной способностью монооксида углерода, отравляющего необработанную поверхность гидроксида/дейтерида благородного металла на верхнем пределе каталитического воспламенения ВПКВ. При этом на нижнем пределе каталитического воспламенения поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается приблизительно в одинаковой степени при каждом последующем напуске горючей смеси.

Показано, что начальный очаг воспламенения  $\text{D}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  возникает на поверхности катализатора; в последующих экспериментах при тех же условиях место возникновения исходного очага изменяется.

Установлено, что периоды задержки каталитического воспламенения только увеличиваются с понижением температуры, что, связано с адсорбцией моноок-

сида углерода, отравляющего катализатор, на поверхности гидрида/дейтерида благородного металла на верхнем каталитическом пределе, при этом состояние поверхности благородного металла изменяется только из-за исчезновения слоя CO при первом воспламенении. Однако поверхностный слой адсорбированного монооксида углерода восстанавливается при каждом последующем напуске горючей смеси при приближении к нижнему каталитическому пределу.

Впервые получены видимый и инфракрасный спектры горения смесей  $D_2 - CO - \text{воздух}$ .

Было обнаружено, что первичный очаг воспламенения смеси дейтерий – воздух над металлическим палладием возникает на поверхности катализатора. Показано, что температурные зависимости пределов каталитического воспламенения смесей водород/дейтерий – воздух над палладием определяются скоростями диффузии дейтерия и водорода в палладию и различной реакционной способностью фаз в системе палладий – дейтерий.

Впервые экспериментально определены температуры каталитического воспламенения смесей  $(60\div 90\% D_2 + 40\div 10\% CH_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия (Pd) при давлениях  $1\div 2$  атм в температурном диапазоне  $20\div 300^\circ C$  в статических условиях. Установлены границы области каталитического воспламенения смесей  $(70\text{--}90\% D_2 + 30\text{--}10\% CH_4)_{\text{стехиом}} + O_2$  над металлическим Pd. При этом имеет место критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при 70%  $D_2$ , но он отсутствует при  $\geq 65\% D_2$ . При содержании  $D_2 \leq 5\%$  происходит только медленная поверхностная реакция. С использованием безразмерных уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха качественно проиллюстрировано образование хаотических структур нагретых дисперсных частиц, которое определяется особенностями тепловыделения и переноса массы в реагирующем газе. С помощью метода электронной микроскопии, примененного совместно с РФА, исследовано изменение морфологии поверхности благородных металлов под действием воспламенений смесей  $H_2/D_2 - \text{воздух}$ .

Впервые проведены экспериментальные исследования горения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода на воздухе над металлическим палладием при общем давлении  $1\div 2$  атм и начальных температурах в диапазоне  $20\div 200^\circ C$  с целью установления зависимостей пределов каталитического воспламенения над поверхностью благородного металла от температуры. Проведено сравнение закономерностей каталитического воспламенения смесей дейтерия и водорода с монооксидом углерода в воздухе над поверхностями металлических палладия и родия при давлениях  $1\text{--}2$  атм и температурах  $25\text{--}300^\circ C$  с использованием одновременной регистрации давления, сопротивления металлического образца и высокоскоростной киносъемки. Установлено, что температурные зависимости содержания CO от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $D_2 + CO + \text{воздух}$  и  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки. Вместе с тем, температурные зависимости содержания CO от температуры на каталитических пределах воспламенения смесей  $D_2 + CO + \text{воздух}$  и  $H_2 + CO + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия качественно различают-

ся; добавки СО более эффективно влияют на горение дейтерия. Установлено, что вблизи нижнего предела каталитического воспламенения НПКВ смесей  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$  над поверхностью металлического палладия в интервале температур 60–100 °С наблюдается режим двукратного воспламенения. При этом периоды задержки первого воспламенения составляют менее 0.1 секунды, а второго воспламенения – несколько секунд. Обсуждаются факторы, ответственные за это явление.

Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр навстречу потоку горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что как средняя скорость пламени, так и длина «скачка пламени» через отверстие в плоском препятствии увеличиваются с увеличением скорости встречного потока непрореагировавшего горючего газа, т.е. встречный поток горючего газа от вентилятора ускоряет пламя. Эксперименты по распространению фронта пламени разбавленной смеси метан – кислород при 200–300 Торр в спутном потоке горючего газа, генерируемого вентилятором, показали, что средняя скорость пламени увеличивается при наличии спутного потока исходного горючего газа. Распространение пламени через отверстия в плоских препятствиях сопровождается возникновением закрученного пламени и больших вихрей. Экспериментально установлено, что препятствие в виде полусферы, направленное выпуклой частью в направлении распространяющегося пламени, обладает «фокусирующим» эффектом относительно длины «скачка пламени». Препятствие, направленное в противоположном направлении, не дает такого эффекта. Эти особенности были качественно интерпретированы с учетом распределения плотности и скорости газа по диаметру реактора, создаваемого вентилятором. Полученные результаты важны для решения задач обеспечения взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

Особенности взаимодействия фронта пламени с препятствиями ценны как для разработки надежных численных моделей, так и для разработки пламегасителей при решении вопросов взрывобезопасности. Экспериментально показано, что фронт пламени разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр не образует вихря фон Кармана после препятствия цилиндрической формы, включая перфорированный цилиндр; однако при тех же условиях в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. В перфорированном цилиндре образуются локальные очаги первичного воспламенения на его внутренней поверхности. При моделировании были учтены основные наблюдаемые особенности распространения фронта пламени через препятствие: цепной разветвленный механизм горения и отсутствие образования вихря за препятствием при распространении пламени. Показано, что качественная модель на основе уравнений Навье – Стокса в приближении малого числа Маха для сжимаемой инертной/реагирующей среды позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и отсутствие режима распространения пламени в реагирующем потоке. Эта модель также иллюстрирует возникновение локальных первичных очагов воспламенения на внутренней поверхности препятствия.

Экспериментально показано, что фронт пламени хорошо перемешанной разбавленной смеси метан – кислород при 298 К и 100–300 Торр, распростра-

нящийся мимо полых цилиндрических и конических препятствий, ориентированных вдоль оси реактора, не образует за ними дорожки фон Кармана; однако при тех же условиях после препятствия в потоке горячих продуктов возникает вихревая неустойчивость. Причина того, что вихри не наблюдаются за препятствием при распространении пламени, но появляются в процессе распространения отраженного потока горячих продуктов, заключается в том, что перенос тепла уменьшает кривизну пламени и приводит к его стабилизации. Выпуклые участки зоны химической реакции в горючей смеси по отношению к холодным отдают больше тепла, чем в плоском пламени: тепло от них передается не только вперед в направлении распространения пламени, но и в боковых направлениях. Возникающее в результате охлаждение зоны реакции приводит к отставанию областей пламени, которые вырвались вперед. Противоположная ситуация наблюдается в вогнутых областях, где температура повышается по тем же причинам. Скорость реакций увеличивается, и они распространяются быстрее по мере распространения пламени. Таким образом, поверхность изогнутого фронта пламени выравнивается. Другими словами, теплопроводность оказывает стабилизирующее действие на искривленное пламя. Этот эффект отсутствует в нереагирующем газе.

Численные оценки на основе дозвукового приближения уравнений Навье – Стокса для сжимаемой реагирующей среды позволили учесть основную наблюдаемую особенность набегания фронта пламени на препятствие в форме цилиндра: при распространении пламени за препятствием не наблюдается дорожки фон Кармана. Таким образом, качественная модель позволяет получить как режим возникновения неустойчивости фон Кармана в химически инертном газе, так и ее отсутствие при распространении пламени.

Установлено, что модельный (горение метана) процесс распространения пламени в условном помещении, содержащем внутреннее пространство с двумя отверстиями и легковоспламеняющимся материалом внутри, демонстрирует большое разнообразие режимов горения в зависимости от геометрии этого сложного объема. Показано, что предварительный численный расчет ожидаемых схем распространения пламени не всегда может быть успешным. Таким образом, реальный эксперимент в лабораторных условиях, предполагающий возможность масштабирования процесса, представляется наиболее информативным.

Установлены основные закономерности процесса взаимодействия встречных пламен метан – кислород в замкнутом цилиндрическом реакторе при иницировании искровым разрядом у торцов с помощью скоростной кино съемки. Установлено, что газодинамические факторы являются преобладающими при взаимодействии встречных пламен как в горячих продуктах сгорания, так и в исходной нестратифицированной смеси; в условиях неравномерной стратификации плотности двумерные вихри могут распространяться за пределы зоны взаимодействия встречных пламен. Установлено, что трехмерная модель, использованная в работе, дает удовлетворительное качественное описание особенностей взаимодействия встречных пламен как в однородной, так и в стратифицированной среде.

Научное издание

**М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, А.П. Калинин,  
А.Н. Виноградов, К.Я. Трошин, А.И. Родионов**

**ГАЗОВАЯ ДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
ПРОЦЕССОВ ДОЗВУКОВОГО ГОРЕНИЯ**

Издатель – Российская академия наук  
Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН)  
от 13.02.2025 № 19 и распространяется бесплатно

Художник *П.Э. Палей*  
Корректоры: *А.Ю. Обод, С.О. Розанова*

Подписано в печать 25.11.2025  
Формат 70 × 100 1/16. Уч.-изд. л. 26,5. Усл. печ. л. 21,25  
Тираж 300 экз. Тип. зак. 000

ФГБУ «Издательство «Наука»  
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1  
E-mail: [info@naukapublishers.ru](mailto:info@naukapublishers.ru)  
<https://naukapublishers.ru>  
<https://naukabooks.ru>  
ФГБУ «Издательство «Наука»  
(Типография «Наука»)  
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

ISBN 978-5-907645-88-2



9 785907 645882