

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

**ДИСТАНЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА
НА ОСНОВЕ
ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ МЕТОДОВ**

Издательство «КУБиК»
2019

Рубцов Николай Михайлович д-р хим. наук, гнс, **Алымов Михаил Иванович**, профессор, чл.-корр. РАН, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН

Калинин Александр Петрович д-р физ.-мат. наук, внс, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

Виноградов Алексей Николаевич канд. физ.-мат. наук, начальник лаборатории ЗАО "Научно-технический центр "Реагент"

Родионов Алексей Игоревич канд. физ.-мат. наук, снс, **Кирилл Яковлевич Трошин**, д-р физ.-мат. наук, внс, Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН

The main objective of this book is to acquaint the reader with the main modern problems of the multisensor data analysis and opportunities of the hyper spectral shooting being carried out in the wide range of wavelengths from ultra-violet to the infrared range, visualization of the fast combustion processes of flame propagation and flame acceleration, the limit phenomena at flame ignition and propagation. The book can be useful to students of the high courses and scientists dealing with problems of optical spectroscopy, vizualisation, digital recognizing images and gaseous combustion.

Основная цель данной книги – ознакомить читателя с основными современными проблемами мультисенсорного анализа данных и возможностями гиперспектральной съемки, проводимой в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона, методами визуализации быстропротекающих процессов горения, распространения и ускорения пламен, предельными явлениями при воспламенении и распространении пламени. Книга может быть полезна студентам высших курсов и ученым- экспериментаторам, занимающимся проблемами оптической спектроскопии, визуализации, распознавания образов и газового горения.

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

Р82 Дистанционное исследование процессов горения и взрыва на основе оптоэлектронных методов. — Саратов: Издательство «КУ-БиК», 2019. — 288 с.

ISBN 978-5-91818-617-6

ISBN 978-5-91818-617-6

©Рубцов Н.М., 2019

Аннотация

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 оптоэлектронных 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 быстропротекающих процессов горения, распространения и ускорения пламен, предельные явления при воспламенении и распространении пламен. Под оптоэлектронными приборами понимаются устройства, преобразующее 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 используется два или более сенсоров – мультисенсорная съемка. Рассмотрены возможности уникальных УФ сенсоров, которые разработаны в ЗАО «НПЦ «Реагент» и которые имеют многочисленные применения в различных областях науки и техники.

На многочисленных примерах использования современных оптоэлектронных 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 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 синергетического эффекта. В этой книге рассматриваются некоторые разработанные в НПЦ «Реагент» гиперспектрометры, а также очень интересная разработка – УФ-С сенсор. Большая часть книги посвящена описанию результатов по дистанционному изучению процессов горения и взрыва в лабораторных условиях.

В результате цикла работ по изучению процессов горения и взрыва в лабораторных условиях, которые включали в себя дистанционные методы с использованием многосенсорного анализа было экспериментально установлено, что при центральном поджиге пламя бедных ($6-15\% \text{H}_2$) водородо-воздушных смесей имеет ячеистую структуру. В смесях, содержащих $6-10\% \text{H}_2$, пламена на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения, при этом пламена смесей, содержащих $10-15\% \text{H}_2$, распространяются сферически симметрично. Показано, что для получения в расчете ячеек при концентрации $\text{H}_2 < 10\%$ 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. 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, 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 мм², при этом пламя смеси 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях с концентрацией 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% 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.

На примере горения стехиометрических смесей н-пентана (C_5H_{12}) с воздухом, разбавленных углекислым газом (CO_2) и аргоном (Ar), при общем атмосферном давлении показано, что при переходе распространения фронта пламени (ФП) от сферического к

распространению в трубе в реакторе возникают явления, обусловленные неустойчивостью плоского пламени. Показано, что при торможении ФП вблизи торцевой стенки реактора 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 ± 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 растрюба 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 приближённого 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. Проведённое моделирование в малых объёмах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двухсторонним 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 киносъёмки 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 киносъёмкой, 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 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 °C, 1 атм) на ~ 200 °C меньше, чем над поверхностью платины (260 °C, 1 атм). Кроме того, Pd инициирует воспламенение смесей (30÷60% H_2 + 70÷40% CH_4) стехиом + воздух; фольга Pt не инициирует горение этих смесей до 450 °C. Эффективная энергия активации воспламенения над Pd оценена как ~ 3.5 ккал/моль.

Обнаружено, что температура предела воспламенения смесей 30% метан + 70% водород + воздух ($\theta=0.9$, $T=317$ °C) и 30% пропан + 70% водород + воздух ($\theta=1$, 106 °C) над поверхностью палладия при 1,75 атм, измеренная методом “подхода снизу” по температуре, уменьшается в ходе последующих воспламенений и составляет 270 °C для смеси, содержащей водород – метан и 32 °C 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 °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 ~ 2.4 ± 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 расчёт позволил выявить

роль дополнительной реакции разветвления $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Установлены закономерности горения нанопорошков меди и вольфрама. Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), чем нанопорошок, полученный методом восстановления водородом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с.

Нанопорошки вольфрама W были синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440 \div 640$ °С из образцов с различной удельной поверхностью: 2 м²/г (1), 11 м²/г (2), 0.8 м²/г (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640 °С для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным α -W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α -W, β -W и WO_{2,9}; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO₃ и WO_{2,9}. Температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: $470 \div 490$ °С. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет 10 ± 2 м²/г; у смеси β -W со следами WO₃ и WO_{2,9} она составляет 18 ± 1 м²/г.

Описаны экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Установлено, что скорость распространения фронта горения и максимальная температура горения компактированных образцов, изготовленных из непассивированных нанопорошков железа, уменьшаются с увеличением плотности компакта.

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 капель или плёнок специфической жидкости (окрашенной, с твёрдыми 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 фотосъёмки 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 быстропротекающих 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 счёте 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 видеосъёмки с частотой до 1200 кадров в секунду при уменьшенных размерах кадра. Для ускоренных съёмок используются специальные цифровые кинокамеры, среди которых наиболее известны устройства «Phantom», способные снимать до миллиона кадров в секунду, видеокамеры инфракрасного диапазона (например, Хева-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 оптоэлектронных приборов. В этой книге речь пойдёт об использовании гиперспектрометров, отечественная линейка которых интенсивно разрабатывается, уникальных УФ-С сенсорах, а также о совместном применении гиперспектрометров и скоростной цветной киносъёмки. 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 изучение временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе поверхности. Т.е. 4D размерность образуется координатой x , спектральной координатой – длиной волны λ , интенсивностью спектральной линии I и временем t .

В первой Главе настоящей книги рассмотрены способы и средства дистанционной съёмки в оптическом диапазоне. Демонстрируются преимущества использования многозональной мультисенсорной съёмки, позволяющей значительно повысить эффективность дистанционного анализа как изображений, так и процессов горения и взрыва. Во второй Главе рассмотрены оптоэлектронные приборы такие как отечественная линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона и УФ-С сенсор, разработанные и созданные в ЗАО «НППЦ «Реагент». Следующие Главы посвящены результатам изучения процессов горения и взрыва, в том числе и с помощью оптоэлектронных приборов. В третьей Главе проведено исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен, методом скоростной киносъёмки. Рассмотрены режимы распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования методом скоростной киносъёмки. 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. В четвёртой Главе представлены результаты изучения закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 4D спектроскопии и цветной скоростной киносъёмки. 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 киносъёмка применены для установления газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламён через препятствия. Исследованы газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкоячеистые препятствия. Установлены закономерности проникновения пламён 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 пламён 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 киносъёмки. 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÷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 нанопорошков меди, вольфрама и железа и компактированных образцов из нанопорошков железа методами видимой и инфракрасной киносъёмки.

Благодарности

Авторы признательны д-ру. физ.-мат. наук И.Д.Родионову (Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН), канд. физ.-мат. наук Б.С.Сеплярскому, канд. физ.-мат. наук С.Г.Вадченко, канд. техн. наук Р.А. Кочеткову, аспиранту Н.И.Абзалову, канд. физ.-мат. наук В.И.Чернышу, канд. техн. наук В.А.Зеленскому, ведущему 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), канд. техн. наук В.В.Егорову (Институт космических исследований РАН) за их постоянную помощь и поддержку. В части изучения горения при использовании скоростной цветной киносъёмки работа выполнена в рамках государственных заказов № гос. рег. АААА-А17-117011910011-09, АААА-А17-

117040610346-5 и АААА–А19–119010990034–5. В части применения гиперспектральных съемок и последующего анализа результатов авторы признательны Н.М. Матвеевой и А.Ю. Сазонову (ЗАО «НПЦ «Реагент») и эта работа выполнена в рамках государственного заказа АААА-А17-117021310376-4.

Исследования, описанные в Главе 8, выполнены за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013).

Книга одобрена Учёным Советом ИСМАН им. А.Г.Мержанова.

Содержание

Аннотация		2
Введение		9
Благодарности		12
Глава 1	Методы и средства дистанционной съёмки в оптическом диапазоне	15
	Выводы к Главе 1	25
	Литература к Главе 1	26
Глава 2	Оптоэлектронные приборы и методики изучения процессов горения и взрыва	27
	Выводы к Главе 2	44
	Литература к Главе 2	44
Глава 3	Исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен, методом скоростной киносъёмки	46
	§ 1. Изучение методом скоростной киносъёмки режимов распространения пламени при горении бедных водородо-воздушных смесей в присутствии добавок в условиях центрального инициирования	49
	Приложение	61
	§2. Возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом	63
	§ 3. Взаимодействие сферических пламён водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкочаеистыми препятствиями при центральном инициировании искровым разрядом	72
	§4. Термическое воспламенение в газовых вихрях	82
	Выводы к Главе 3	101
	Литература к Главе 3	103
Глава 4	Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 4D спектроскопии и цветной скоростной киносъёмки	108
	Выводы к Главе 4	129
	Литература к Главе 4	130
Глава 5	Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H ₂ – воздух в присутствии металлической платины	132
	Выводы к Главе 5	155
	Литература к Главе 5	156

Глава 6	Использование 4D спектроскопии и скоростной киносъемки для установления газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламён через препятствия	159
	§1. Газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкоячеистые препятствия.....	160
	§ 2. Особенности проникновения пламён разбавленных смесей метана с кислородом через одиночное отверстие в плоском препятствии, диффузор, конфузор и комбинированные препятствия	170
	§ 3. Факторы, определяющие длину скачка пламени после проникновения через малое отверстие	190
	§4. Спектральные особенности излучения метано-кислородных пламён в условиях проникновения через препятствия.	199
	Возможности метода 4D спектроскопии	
	Выводы к Главе 6	206
	Литература к Главе 6	207
Глава 7	Изучение горения смесей водород-воздух и водород-углеводород (C ₁ – C ₆) -воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки	212
	§1. Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки	213
	§2. Воспламенение смесей водород - углеводород (C ₁ -C ₆) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм	223
	§3. Воспламенение смесей водород-кислород и водород-метан-кислород нагретыми проволочками при низком давлении	235
	Выводы к Главе 7	244
	Литература к Главе 7	245
Глава 8	Исследование горения нанопорошков и их компактированных образцов методами видимой и инфракрасной киносъемки	251
	§1. Горение нанопорошков меди	253
	§2. Горение нанопорошков вольфрама	261
	§3. Горение компактированных образцов из нанопорошков железа	268
	Выводы к Главе 8	274
	Литература к Главе 8	275
Заключение		278

Глава 1. Методы и средства дистанционной съёмки в оптическом диапазоне.

Рассмотрены способы и средства дистанционной съёмки в оптическом диапазоне. Демонстрируются преимущества использования многозональной мультисенсорной съёмки, позволяющей значительно повысить эффективность дистанционного анализа как 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, появились такие эффективные средства дистанционного зондирования как спектрзональная, многоспектральная и гиперспектральная съёмка. 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.

Вместе с тем все эти методы относились лишь к обработке данных, получаемых одним сенсором. Однако определенный интерес представляет подход, основанный на обработке многоспектральных данных, получаемых различными сенсорами при осуществлении ими одновременной съёмки одной и той же сцены. Очевидно, что сенсоры могут обладать различным пространственным разрешением, разным угловым полем зрения, чувствительностью и т.п.

Такой подход является развитием принципа многоспектрального зондирования, поскольку создание единого прибора, который перекрывал бы весь оптический диапазон от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного и обладал бы высокими значениями пространственного и спектрального разрешения, представляется весьма проблематичным.

В связи с этим целью настоящей Главы является демонстрация возможностей многосенсорной съёмки, направленной на повышение эффективности систем технического зрения посредством совместного анализа изображений, полученных в различных диапазонах длин волн. В частности, показывается, что совместный анализ данных различных сенсоров позволяет добиться значительного синергического эффекта и создать базу для так называемой системы расширенного видения [1].

Первоначально, используемая в аэро- и космической съёмке Земли, а также в лабораторных экспериментах, панхроматическая съёмка, позволяла получать снимки с

высоким пространственным разрешением (за счет более высокой чувствительности черно-белой фотопленки) (рис.1), однако она не обеспечивала необходимой различимости объектов, обладавших цветовыми (спектральными) различиями.

Действительно, при панхроматической съемке контраст изображения формировался сложением спектральных контрастов в квадратуре (по «мощности») без учета их фазовых соотношений, поскольку разные спектральные контрасты могли быть даже противоположными и при сложении компенсировать друг друга. Конечно, полной компенсации быть не могло из-за их разных весовых соотношений, но результатом являлось снижение суммарного контраста.

Итак, необходима была «развертка» принимаемого сенсором излучения по длине волны. Первым интуитивным решением этой проблемы стало использование сначала цветной, а затем и спектрзональной съемки, при которых фотопленка была сенсibilизирована на различные спектральные зоны. Наконец, был разработан так называемый многозональный метод, при котором использовался фотоаппарат с несколькими объективами, снабженными фильтрами с различными полосами спектрального пропускания.



Рис. 1. Город Лос-Анжелес (США). Снимок сделан отечественной оптоэлектронной аппаратурой с разрешением 1 м с высоты 475 км в панхроматическом диапазоне с космического аппарата «Ресурс-П» в июне 2013 г.

Прошедшее через такой фильтр отраженное от объекта зондирования солнечное излучение попадало на высокочувствительную черно-белую пленку, формируя на ней

спектрозональное изображение. Полученные затем черно-белые негативы (позитивы) с помощью специальных устройств подсвечивались световыми источниками реальными или условными цветами и проецировались на общий экран. При этом имелась возможность в интерактивном режиме проецировать на экран как негативы, так позитивы изображений, чтобы производить синфазное их суммирование, а также придавать каждому из них свой вес. Эта процедура получила название - «синтез изображения».

Наиболее известным из таких космических сенсоров стала многозональная космическая камера МКФ-6, успешно прошедшая натурные испытания на космическом корабле «Союз-22». Уже первые эксперименты с многозональными снимками показали их высокую эффективность при распознаваемости объектов на изображениях (рис. 2).



Рис. 2. Синтезированный в условных цветах снимок территории алмазного карьера «Мир», полученный камерой МКФ-6

Дальнейшим развитием многозональной съемки стало появление опто-электронных мультиспектральных сканеров MSS на ИСЗ ERTS-1 (Landsat), «Meteop», SPOT и др. (см. рис. 3).

По мере того, как росло число спектральных каналов сенсоров и совершенствовались методы их обработки, повышалась и информативность получаемых с их помощью данных. В частности, было установлено, что максимальный контраст зондируемых объектов имеет место на изображениях, соответствующих первой главной компоненте исходных мультиспектральных данных.



Рис. 3. Синтезированный в условных цветах снимок территории Северной Украины, полученный на основе съемки мультиспектральным сканером MSS с ИСЗ ERTS-1 (Landsat).

Используемые на борту самолетов и спутников спектрометры, обладавшие до нескольких сотен спектральных каналов (например, «Спектр-256»), обеспечивали лишь трассовую съемку и не позволяли получать спектральных изображений местности и не могли, поэтому конкурировать с мультиспектральными сканерами. Положение кардинально изменилось с появлением лабораторных и бортовых гиперспектральных сенсоров, обеспечивающих получение одновременно несколько сотен спектральных изображений, фиксируемых на фотоприемную матрицу. Один из первых представителей линейки гиперспектрометров, разработанных в ЗАО «НПЦ «Реагент» [2], показан на рис. 4. Его основные технические характеристики приведены ниже.

Спектральный диапазон, нм	400 – 1000
Спектральное разрешение, нм	1 – 10
Угловое пространственное разрешение, рад	$1 \cdot 10^{-3}$
Число независимых спектральных каналов	224
Отношение сигнал/шум	более 100

Для демонстрации возможностей применения таких сенсоров приведем гиперспектральное изображение зоны пожара (рис. 5), полученное гиперспектрометром ВИД-ИК 3 (рис. 4).



Рис. 4. Фотография гиперспектрметра диапазона ВИД-ИКЗ.

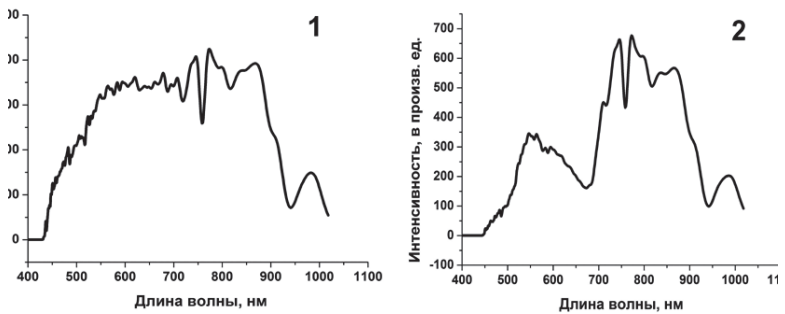


Рис. 5. RGB изображение пожара, полученное гиперспектрметром: 1-участок, тронутый пожаром; 2-участок, не тронутый пожаром.

В нижней части рис. 5 показаны спектры излучения, соответствующие выделенным на нем пикселям (точки 1 и 2). Для этих спектров не был произведен учет поглощения

солнечного излучения, поэтому на них четко прорисовываются наиболее характерные пики, связанные с поглощением солнечного излучения в атмосфере. На спектре 1 хорошо виден пик, в районе 450 -700 нм, связанный с хлорофиллом. На рис. 6 приведено изображение, полученное на базе первой главной компоненты этого гиперспектрального снимка. Она интересна тем, что на ней более четко, чем на RGB изображении, видны границы объектов за счет более высокого контраста изображенных объектов.



Рис. 6. Первая главная компонента гиперспектрального снимка.

Таким образом, гиперспектральное изображение, полученное с помощью алгоритма первой главной компоненты, обладает максимально высоким контрастом, достигаемым отдельным сенсором.

Подробное описание линейки гиперспектральных сенсоров, созданных в ЗАО НПЦ «Реагент», некоторые из которых использовались для получения результатов, описанных в следующих Главах, дано в Главе 2. Естественно возник вопрос о применении гиперспектрометра для изучения процессов горения и взрыва в лабораторных условиях. Так в работах [3, 4] была продемонстрированы перспективы такого изучения и представлены экспериментальные результаты, которые невозможно получить методами традиционной эмиссионной оптической спектроскопии.

Для этого был создан лабораторный гиперспектрометр для дистанционного зондирования отраженного, рассеянного и излученного света с расстояния 3 м. (рис. 7).



Рис. 7. Вид лабораторного гиперспектрометра

Было показано, что созданный гиперспектрометр может эффективно использоваться для контроля и изучения процессов горения и взрыва. Особенно интересной оказалась возможность изучения процессов, происходящих при горении и взрыве одновременно в широком диапазоне длин волн. Кроме того, гиперспектрометр обеспечивает измерение временной зависимости свечения, происходящего при горении и взрыве (см. рис. 8).

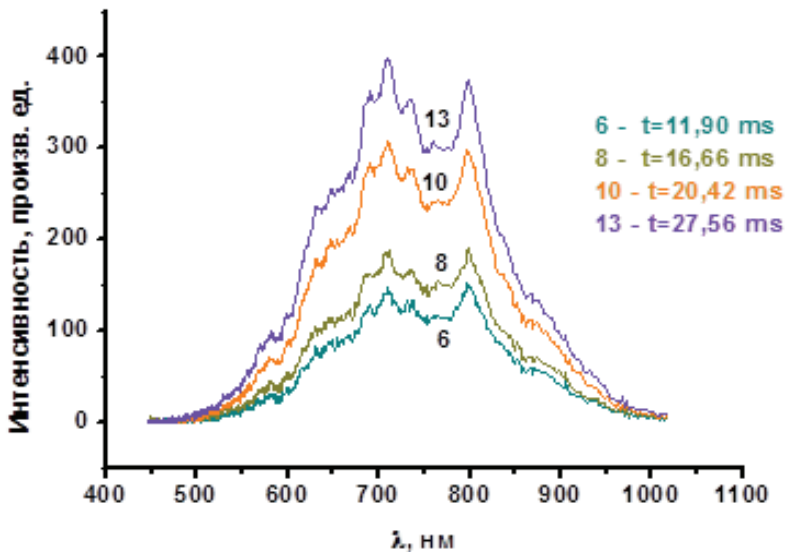


Рис. 8. Спектры излучения взрыва в зависимости от времени.

Как уже упоминалось во введении, цифровые компактные фотоаппараты имеют возможность проводить скоростную видеосъёмку с частотой до 1200 кадров в секунду при уменьшенных размерах кадра. Такие измерения позволяют визуализировать

процессы горения и взрыва (в частности, регистрировать движение фронта пламени во времени), но не дают возможность определять химический состав продуктов. Поэтому интересным оказалось совмещение одновременного использования для изучения процессов горения и взрыва скоростной цветной [5] и гиперспектральной съемки.

Еще одним из перспективных оптоэлектронных сенсоров является ультрафиолетовый сенсор в УФ-С диапазоне (УФ-С сенсор). В ЗАО «НПЦ «Реагент» было разработано несколько вариантов этого прибора. На рис. 9 показан сенсор «Корона» [6]. Более подробно описание и работа УФ сенсора даны в Главе 2. Этот сенсор регистрирует излучение в диапазоне УФ спектра 250-280 нм. УФ диапазон интересен тем, что солнечное УФ излучение поглощается озоновым слоем и сенсор «Корона» может регистрировать излучение при солнечном свете.

Для иллюстрации возможности детализации таких катастрофических явлений как пожар при использовании различных сенсоров: УФ - прибора «Корона», гиперспектрометра и тепловизора была проведена регистрация очагов пожара.



Рис. 9. УФ-С сенсор «Корона».

Так, на рис. 10 и 11 дано видеоизображение местности с пожаром на заднем плане. На переднем плане виден сенсор «Корона».



Рис. 10. Видеоизображение сцены с пожаром, не попадающим в зону обзора прибора «Корона».



Рис. 11. Видеоизображение сцены с пожаром, попадающим в зону обзора прибора «Корона» .

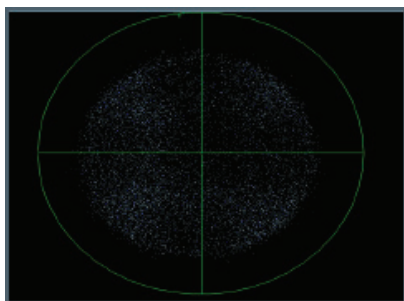


Рис. 12. Изображение, полученное прибором «Корона», для случая, когда в поле его зрения не попадала зона пожара (см. рис. 10).

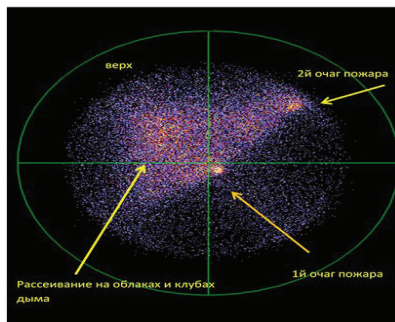


Рис. 13. Изображение, полученное прибором «Корона», для случая, когда в поле его зрения попадала зона пожара (см. рис. 11).

Анализ изображений на рис. 10-13 позволяет заключить, что совместное использование данных видеосъемки и УФ-С съемки дает возможность осуществления точной географической привязки очагов пожара и изучения его структуры. Кроме того, УФ изображение позволяет выявить несколько локальных очагов пожара и определить его фронт. Итак, видеосъемка дает общий вид сцены, в то время как УФ изображение позволяет идентифицировать очаги пожара внутри дымового шлейфа.

Следующим шагом явилось исследование возможностей сочетания видео и тепловой съемки при зондировании ими одной и той же сцены с пожаром (рис. 14 и 15 соответственно).



Рис. 14. Видеоизображение зоны пожара.

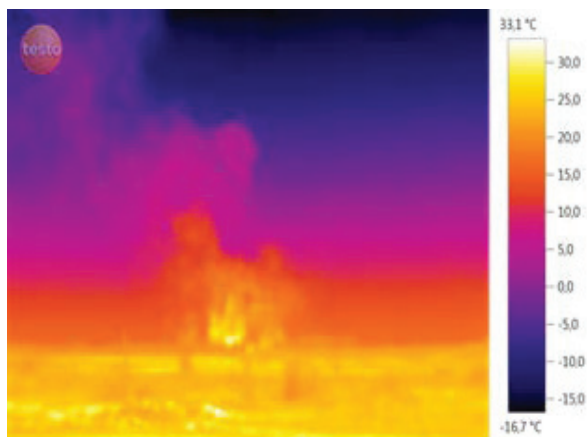


Рис. 15. Изображение зоны пожара, полученное тепловизором в диапазоне 8-14 мкм.

Как и в предыдущем случае, рис. 14 дает обзорное описание картины пожара и хорошо выявляет геометрию дымового шлейфа, в то время как тепловизионное изображение (рис. 15) демонстрирует внутреннюю структуру пожара и позволяет выделить зону открытого огня и, таким образом, показать скрытую от глаз латентную информацию. Совместное рассмотрение обоих снимков обеспечивает получение информационного синергического эффекта, что не может быть получено по отдельности каждым сенсором.

Выводы к Главе 1

В настоящей Главе рассмотрен метод мультиспектрального анализа данных дистанционного зондирования с помощью различных сенсоров и проведена оценка возможностей многосенсорной съемки, проводимой в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона. Различные комбинации данных позволяют выявлять детальную структуру анализируемой сцены, изучать спектральный состав излучения объектов и различать по нему точечные источники. Показана перспективность использования различных сенсоров для изучения процессов горения и взрыва. Результаты использования различных сенсоров будут продемонстрированы в последующих Главах.

Литература к Главе 1.

1. Vision system overview, C&PS Flight Technical Services, 2013. https://www.mygdc.com/assets/public_files/gdc_services/pilot_services/presentations/Vision_Systems_Overview.pdf
2. 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. 81-93.
3. 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. Том 8. 12 с. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-18-001.pdf>
4. Калинин А.П., Трошин К.Я., Орлов А.Г., Родионов А.И. Гиперспектрометр как система контроля и изучения процессов горения и взрыва, Датчики и системы, 2008, №12, с.19-21.
5. Патент РФ. Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов И.Д., Родионов А.И., Родионова И.П., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И., Трошин К.Я. Устройство для дистанционного изучения процессов горения и взрыва с использованием гиперспектрометрии и скоростной фотосъемки, Полезная модель. Патент №158856 от 22.07.2015 Опубликовано 20.01.2016 Бюл. №2.
6. Belov A. A., Egorov V. V., Kalinin A. P., Korovin, Rodionov A. I., Rodionov I. D., Stepanov S. N. Ultraviolet Monophoton Sensor «Korona» Automation and Remote Control, 2014, Vol. 75, No. 12, pp. 345-349, Pleiades Publishing, Ltd., 2014. (ISSN 0005-1179).

Глава 2. Оптоэлектронные приборы и методика изучения процессов горения и взрыва

Рассмотрены оптоэлектронные приборы такие как отечественная линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона и УФ-С сенсор, разработанные и созданные в ЗАО «НПЦ «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

К оптоэлектронным приборам, которые будут рассматриваться в этой главе, относятся гиперспектрометры и ультрафиолетовые сенсоры диапазона длин волн 250- 280 нм (УФ-С сенсоры). Как было указано в Главе 1, современные гиперспектрометры позволяют получать детальную пространственную и спектральную информацию о типе и состоянии зондируемых природных и антропогенных объектов земной поверхности, а также о различных динамических процессах, например, процессах горения и взрыва, о чём пойдёт речь ниже. Интерес, проявляемый к такого рода приборам, объясняется тем, что в силу гауссовского распределения мгновенных значений электромагнитного поля, поступающего в объектив сенсора, вся содержащаяся в оптическом сигнале полезная информация отображается именно в спектре.

Чем точнее воспроизводится огибающая спектра принимаемого излучения, тем большее количество информации можно извлечь из него [1]. Не случайно поэтому стремление разработчиков к увеличению числа спектральных каналов и большей спектральной разрешающей способности сенсоров: от единиц спектральных каналов мультиспектральных устройств к нескольким сотням и тысячам каналов в гиперспектрометрах.

Гиперспектрометры могут применяться с авиационных (самолетов, вертолетов, беспилотных летательных аппаратов), спутников, в наземных и лабораторных исследованиях. Данные гиперспектральных измерений особенно полезны для решения таких сложных задач, как детектирование малых объектов, идентификация состава исследуемых объектов и динамических процессов, дифференциация близких классов предметов, оценки биохимических и геофизических параметров и т.п. Только

гиперспектральные измерения могут выявить малые спектральные различия между отдельными элементами объекта.

Гиперспектрометр представляет собой оптоэлектронный сенсор, который позволяет одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат. В данной главе рассматриваются гиперспектрометры типа *push broom*, которые регистрируют узкую полосу излучающей, отражающей или рассеивающей излучение поверхности. 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. На рис. 1 демонстрируется процесс гиперспектрального дистанционного зондирования с помощью авиационного носителя.

Основным понятием гиперспектральной съемки является «гиперкуб», приведённый на рис. 2.

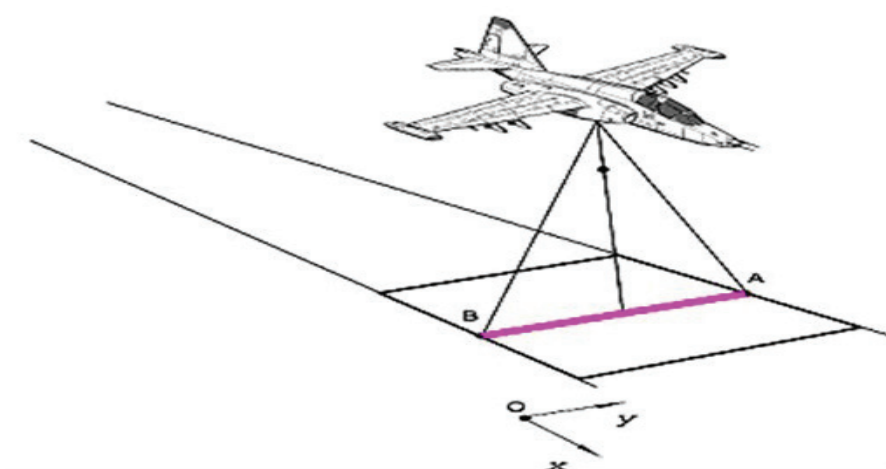


Рис. 1. Дистанционное зондирование Земли гиперспектрометром типа *push broom*.

Так называют множество данных, образованных значениями интенсивности света, излучённого или отраженного от исследуемой двумерной поверхности, разбитой условно на элементы изображения - пиксели излученного светового сигнала.

Кроме двух стандартных координат X и Y добавляются спектральная координата λ и интенсивность спектральной линии, что обеспечивает 4D размерность пространства данных. Если же гиперспектрометр находится в покое (например, при регистрации

процессов горения и взрыва), то, так как съем данных с регистрирующего устройства гиперспектрометра происходит кадрами, накапливаемыми на регистрирующем устройстве гиперспектрометра за определенное время, в этом случае (вместо координаты Y) возникает координата t – время, т.е. появляется возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе поверхности. При этом 4D массив образуется координатой x , спектральной координатой – длиной волны λ , интенсивностью спектральной линии I и временем t .

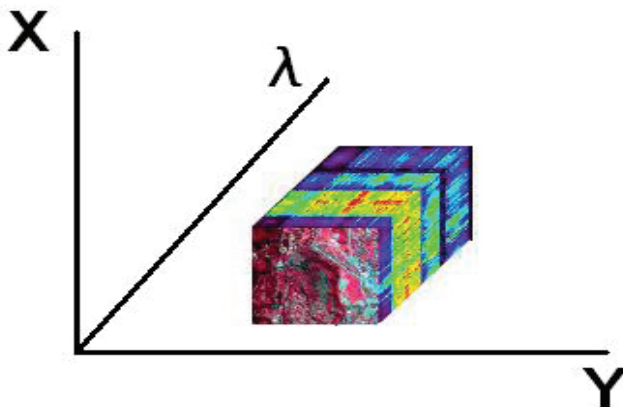


Рис. 2. Гиперспектральный куб.

К сожалению, в России в этой области техники наблюдалось определенное отставание от разработок, выполненных рядом зарубежных стран. Для коренного исправления сложившейся ситуации в России предпринимаются значительные усилия, направленные на создание перспективных образцов гиперспектральных сенсоров. В частности, коллектив сотрудников ЗАО «НПЦ «Реагент», Института космических исследований РАН, Института проблем механики им. А.Ю.Ишлинского РАН, в течение многих лет разрабатывал гиперспектральные сенсоры оптического диапазона [2-5]. Накопленный в ходе этих разработок опыт, позволил создать линейку гиперспектрометров диапазона 0,30 - 1,0 мкм по своим основным техническим характеристикам не уступающих аналогичным зарубежным образцам.

При проектировании линейки гиперспектрометров особое внимание было уделено расчету их оптических схем, выбору диспергирующих устройств и детекторов. В связи с этим целью настоящей Главы является описание разработанной линейки

гиперспектральных модулей, работающих в указанном диапазоне, их тактико-технических характеристик, результатов натуральных экспериментов, выполненных с их помощью, а также возможных областей применения научного и прикладного характера, в частности, для дистанционного изучения процессов горения и взрыва.

Выделение узкой полосы зондируемого объекта, необходимой для функционирования гиперспектрометра в режиме *push broom* производится посредством щели, распложенной в диафрагменном узле. Диафрагменный узел помещается в плоскость наилучшего изображения входного объектива (фокальная плоскость). 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. 3 показан ход лучей в одном из гиперспектральных модулей, (который в дальнейшем получил название ВИД-ИКЗ), а на рис. 4 приведен пример расчета пятен рассеяния для этого же модуля при различных углах визирования точечного источника (0° , $6,3^{\circ}$, $9,0^{\circ}$, $12,6^{\circ}$ и 18° – точки 1-5) и для двух длин волн (450 и 900 нм). Из анализа рис. 4 следует, что размеры пятен лежат в диапазоне от 8 до 16 мкм, что при фокусном расстоянии модуля в 17 мм будет соответствовать размерам пиксела на земной поверхности с высоты съемки в 1 км – от 0,3 до 0,6 м.

На основании выполненных расчетов была изготовлена опытная серия гиперспектрометров. В гиперспектрометрах могут использоваться различные диспергирующие элементы: дифракционная решетка, голографическая решетка, призма, сочетание призм, сочетание оптических клиньев и дифракционной решетки и др. Одним из наиболее простых вариантов реализации диспергирующего элемента является стеклянная призма.

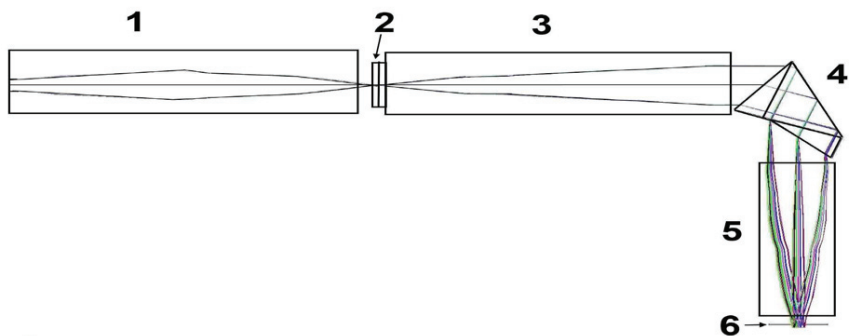


Рис. 3. Рассчитанный ход лучей в гиперспектральном модуле ВИД-ИКЗ (1 – входной объектив, 2 – диафрагменный узел со щелью, 3 – коллиматор, 4 – диспергирующий элемент, 5 – проекционный объектив, 6 – фотоприемная матрица)

Для спектральных приборов призмы изготавливают из флинтгов и тяжелых флинтгов, поскольку эти стекла обладают высокими показателями преломления и дисперсией. Использовали как призмы с преломляющим углом 60° , так и призма постоянного угла отклонения.

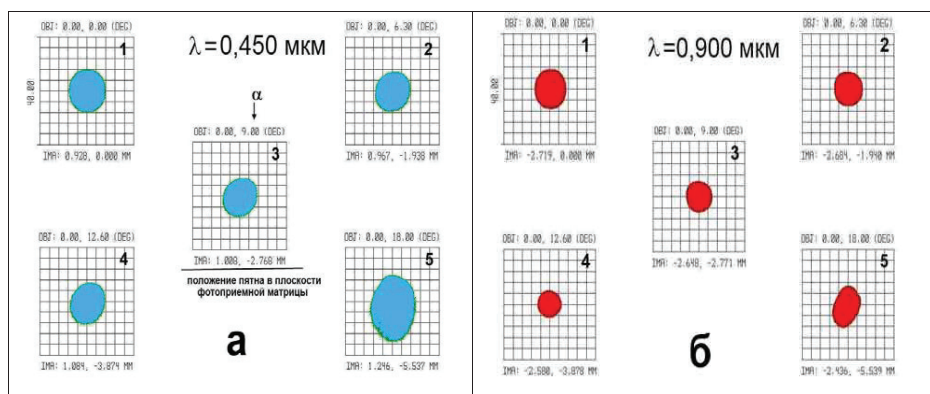


Рис. 4. Пятна рассеяния точки в плоскости изображения: а – для длины волны 450 нм; б – для длины волны 900 нм.

В случае призмы с преломляющим углом 60° еще не происходит полного внутреннего отражения от второй поверхности и достигается высокая дисперсия. В одном

из гиперспектральных модулей с целью уменьшения его размеров использовалась призма постоянного угла отклонения 90^0 (призма Аббе) (смотри рис. 3 элемент конструкции 4). Все гиперспектральные модули имеют одинаковую функциональную схему (см. рис. 5). Каждый модуль линейки выполнен в виде моноблока без единой крепежной плиты.

Были проведены измерения спектральной разрешающей способности гиперспектральных модулей.

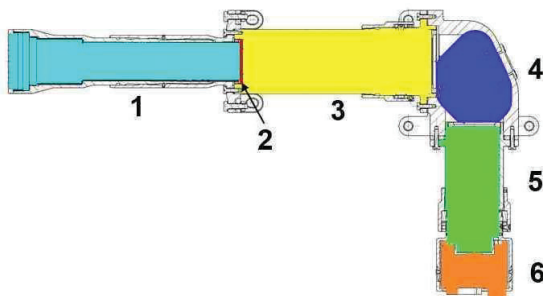


Рис. 5. Функциональная схема гиперспектральных модулей (соответствие цифр элементам совпадает с рис. 3).

На рис. 6 цифрой 1 показана измеренная зависимость разрешающей способности $\Delta\lambda$ модуля ВИД-ИКЗ от длины волны, а цифрой 2 подгонка $\Delta\lambda \sim \lambda^3$, где λ - длина волны, что соответствует теоретическим расчетам для призмного гиперспектрометра.

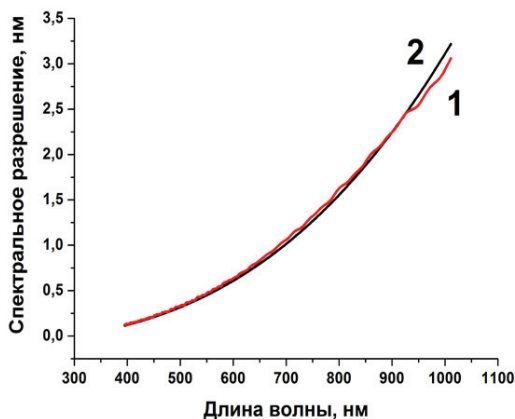


Рис. 6. Зависимость разрешающей способности модуля ИК-ВИДЗ от длины волны: 1 – измеренная; 2 – подгонка $\Delta\lambda \sim \lambda^3$.

Гиперспектральные модули линейки имеют небольшие вариации по значениям спектрального диапазона и существенно отличаются по величине угла поля зрения; потому выбор их конкретного варианта должен определяться комплексом решаемых задач. Различные значения угла поля зрения гиперспектральных модулей достигаются за счет изменения фокусного расстояния их оптических систем. Кроме того, модуль ВИД-ИК1 в отличие от трех других модулей снабжен системой термостабилизации, что привело к увеличению его массы до 11 кг. Технические характеристики гиперспектральных модулей приведены в Таблице 1, а их фотографии представлены на рис. 7.

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 0,3			
4.	Число каналов	до 500			
5.	Частота кадров, 1/с	до 70			
6.	Масса, кг	6,6	11	1,95	3,2
7.	Габариты (ДхШхВ), мм ³	590х310х102	575х315х135	400х180х80	425х230х84

Все гиперспектральные модули могут снабжаться компактной системой обработки (предобработка, включающая калибровку, а также тематическую обработку) и хранения данных в реальном времени. В случае использования разработанных гиперспектрометров на авиационных носителях они интегрируются с бортовой навигационной системой и обеспечивают передачу данных в каналы связи. Эти системы адаптируются по требованию потребителя к конкретным носителям и целевым назначениям.

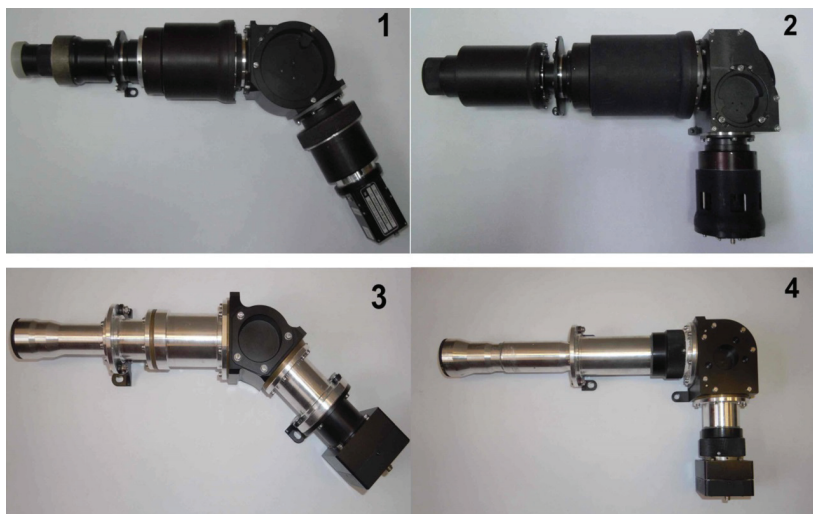


Рис. 7. Линейка гиперспектральных модулей: 1 - модуль УФ-ВИД (0,30-0,5 мкм); 2 - модуль ВИД-ИК1 (0,45-1,0 мкм) (с термостабилизацией); 3 - модуль ВИД-ИК2(4) (0,45-0,9) мкм; 4- модуль ВИД-ИК3(2) (0,4-1,0 мкм).

В качестве демонстрации возможностей гиперспектрометра ВИД-ИК3 на рис. 8 приведена зависимость спектральной плотности энергетической яркости рассеяния баритовым экраном нормированного солнечного излучения. Хорошо видны фраунгоферовы линии.

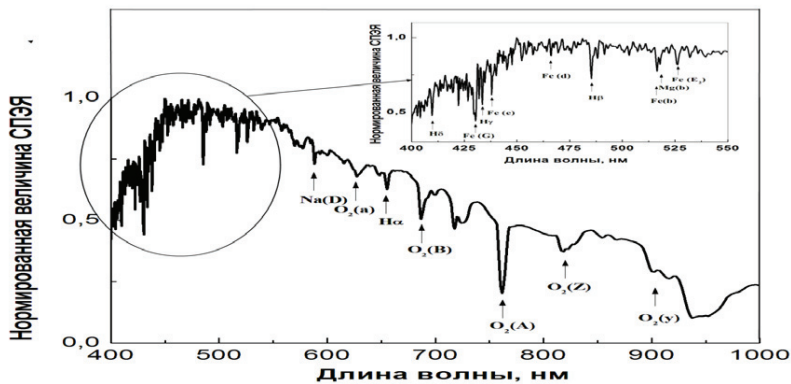


Рис. 8. Значение спектральной плотности энергетической яркости рассеяния баритовым экраном нормированного солнечного излучения.

В ЗАО «НПЦ «Реагент» были также разработаны гиперспектрометры на диапазон длин волн 900-1800 нм (БИК1) и 900 -2500 нм (БИК2). Эти гиперспектрометры одинаковы по конструкции, но отличаются только фотоприемным устройством. Поэтому рассмотрим только гиперспектрометр БИК1.

Гиперспектрометр БИК1, оптическая система которого приведена на рис. 9, содержит входной объектив 1, диафрагменный узел 2, коллиматор 3, состоящий из двух секций 4 и 5. Эти секции установлены под углом друг к другу, оптимальное значение угла поворота - 90° .

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 фотоприемная матрица 9.

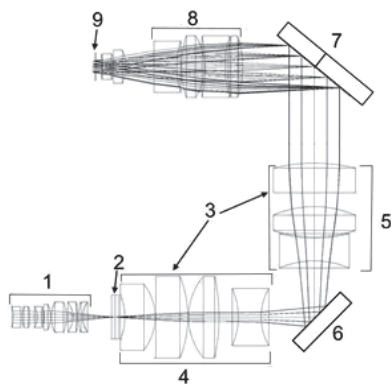


Рис. 9. Оптическая система гиперспектрометра БИК1.

В ходе модельных экспериментов с помощью программы Zemax были выполнены расчеты координат хода лучей в гиперспектрометре и пятен рассеяния точки в плоскости фотоприемной матрицы на предмет оценки его потенциальной пространственной разрешающей способности.

На рис. 10 приведен пример расчета пятен рассеяния для визирования точечного источника, а на рис. 11 - координаты лучей для различных длин волн в плоскости изображения гиперспектрометра.

Из анализа рис. 10 и 11 следует, что размеры пятен рассеяния лежат в диапазоне от 1,7-10 мкм в зависимости от длины волны λ и углового поля 2ω вдоль поперечной полосы области обзора (см. табл. в верхней правой части рис. 10). Таким образом, пятно существенно меньше размеров пиксела использованной фотоприемной матрицы

(30 мкм x 30 мкм). При фокусном расстоянии объектива в 15,4 мм размер пиксела на земной поверхности с высоты съемки в 1 км будет равен 2 м (т.е. угловое разрешение составит $2 \cdot 10^{-3}$ рад). На основе этих расчетов была выбрана оптимальная конструкция гиперспектрометра БИК1.

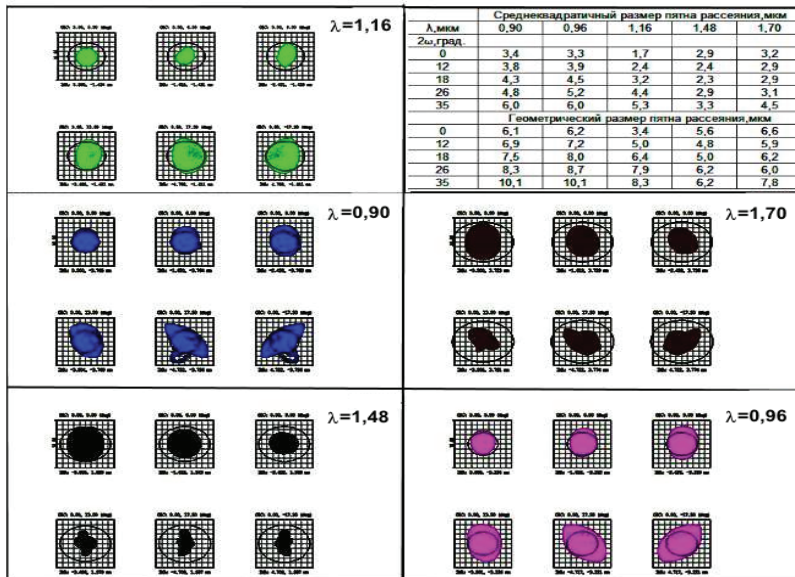


Рис. 10. Диаграммы пятен рассеяния для мгновенного поля зрения прибора БИК1.

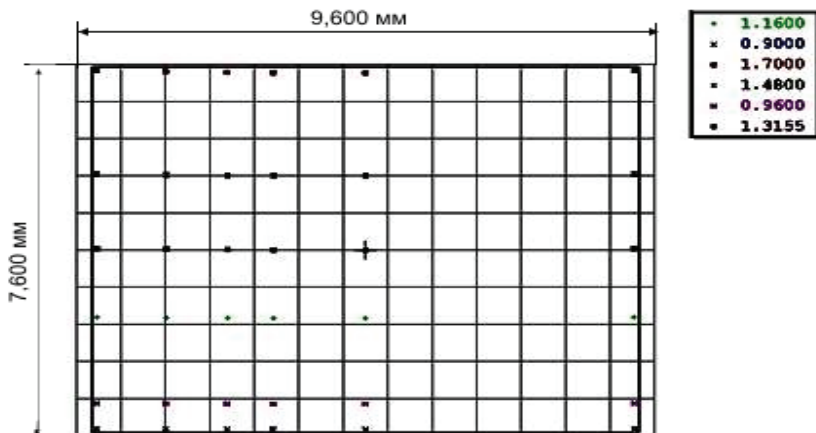


Рис. 11. Координаты лучей для различных длин волн в плоскости изображения гиперспектрометра.

С помощью монохроматора была проведена спектральная калибровка гиперспектрометра БИК1 по соответствию номера пиксела матрицы длине волны (черные квадраты на рис. 12).

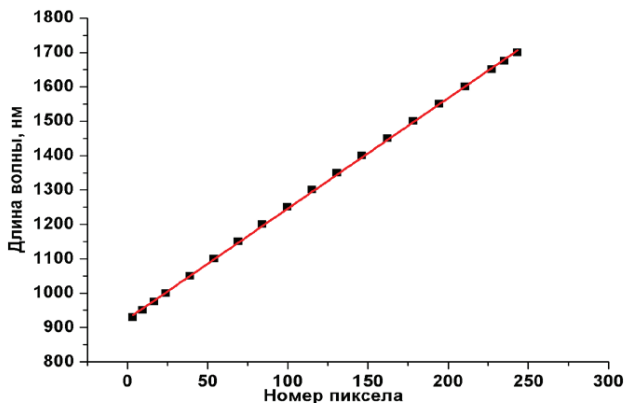


Рис. 12. График соответствия номера пиксела матрицы и длины волны светового луча.

Красной прямой на рис. 12 показана аппроксимация результатов измерений линейной зависимостью. Можно констатировать хорошее совпадение измерений и линейной зависимости, что свидетельствует об эффективности расчетов конструкции гиперспектрометра.

Технические характеристики модуля БИК1 приведены в табл. 2, а его внешний вид на рис. 13.

Таблица 2.

Основные технические характеристики модуля БИК1.

Параметр	Значение
Спектральный диапазон, нм	900 - 1800
Угол поля зрения, град	35
Ширина спектральных каналов в пределах указанного спектрального диапазона, нм	3,2
Число спектральных каналов	250
Число пикселов по пространственной координате	320
Угловое разрешение, рад	2×10^{-3}
Масса, кг	8



Рис. 13. Внешний вид гиперспектретра БИК1.

В лабораторных условиях проводились работы по изучению спектрального разрешения гиперспектретров. Так на рис 14а представлены спектры ртутной лампы для сенсора ВИД ИКЗ и на рис. 14б для БИК1. Эти измерения свидетельствуют о хорошей разрешающей способности исследованных сенсоров.

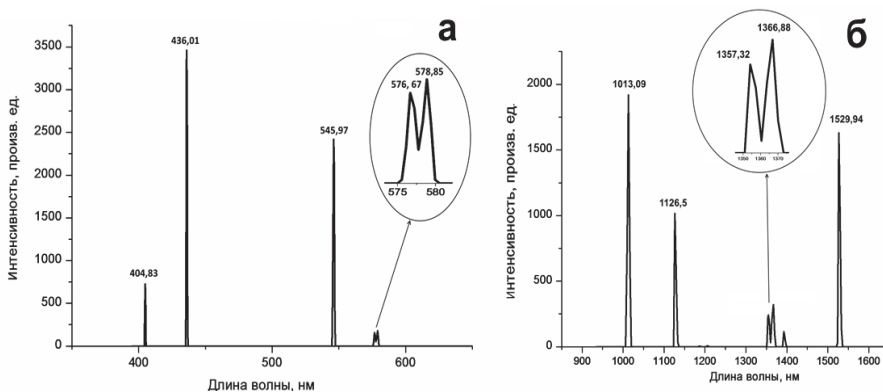


Рис. 14. Спектры ртутной лампы, измеренные гиперспектретром ВИД-ИКЗ (а) и БИК1 (б)

В некоторых экспериментах для измерения излучения в диапазоне длин волн 400 - 1800 (2500) нм использовали сборку из двух сенсоров – ВИД-ИКЗ и БИК. Внешний вид сборки гиперспектрометров показан на рис.15. Здесь цифрой 1 обозначен гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, а цифрой 2 – гиперспектрометр БИК в кожухе.

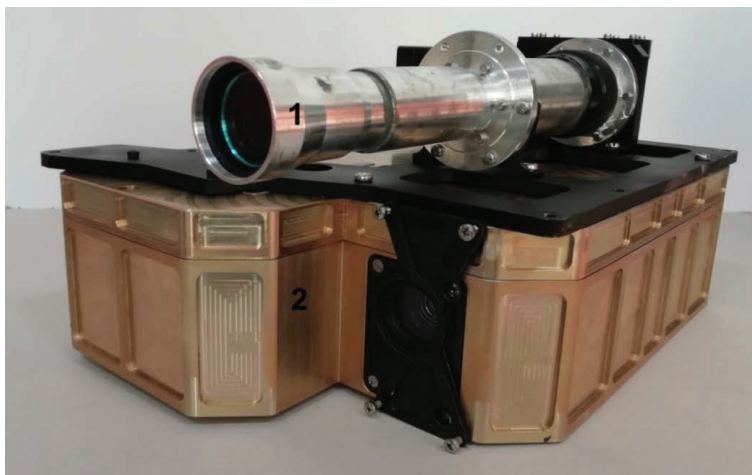


Рис. 15. Комплекс гиперспектрометров ВИД-ИКЗ и БИК.

Следует подчеркнуть, что трудно найти область науки, техники, народного хозяйства, где бы не могли с большим успехом применяться гиперспектрометры. Так в работе [6] отмечается около 30 возможных приложений только в дистанционных экспериментальных исследованиях региональных и глобальных процессов в земной среде с использованием космических гиперспектральных и инфракрасных датчиков.

Рассмотрим возможность одного из очень интересных применений гиперспектрометров в одновременном применении как гиперспектрометра так и скоростной цветной киносъемки для лабораторного изучения процессов горения и взрыва.

Схема лабораторного эксперимента с совместным использованием гиперспектрального сенсора и скоростной кинокамеры показана на рис. 16. 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. Рис. 16 демонстрирует процесс гиперспектральной съемки горения и взрыва в лабораторных условиях с использованием гиперспектрометра ВИД-ИКЗ. Схема прохождения лучей в гиперспектрометре показана на рис. 17а (номера объектов соответствуют номерам рис. 5).

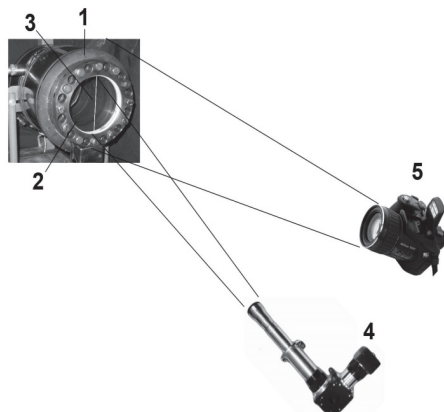


Рис. 16. Схема эксперимента по совместному использованию гиперспектрометра и скоростной киносъемки для изучения процессов горения и взрыва.

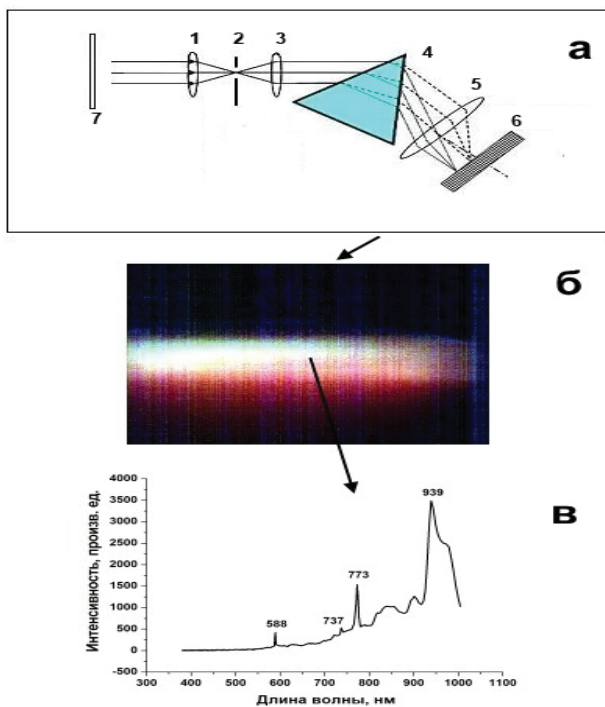


Рис. 17. Этапы процесса гиперспектральной съемки горения и взрыва в лабораторных условиях.

Поле зрения спектрометра обеспечивает обзор узкой полосы вдоль окна реактора (линия 3 на рис.16). На рис. 17б показаны гиперспектральные данные (гиперкуб) в псевдоцветах RGB (по горизонтали - пространственные координаты красной полосы, а по вертикали - зависимость от времени съемки). На рис.17в показан спектр излучения, соответствующий одной из точек гиперкуба и зависящий от положения на линии съемки и времени. Использование скоростной кинокамеры позволяет сопоставить регистрируемый спектр видеокадру изучаемого режима горения в тот же момент времени, что даёт уникальную информацию об особенностях протекания процесса в заданных элементах объёма. В Главах 4-7 настоящей книги подробно рассмотрено совместное применение гиперспектральных измерений совместно со скоростной цветной киносъемкой к различным режимам процесса горения: ламинарным, ячеистым и турбулентным пламёнам.

Рассмотрим перспективную разработку ЗАО «НПЦ «Реагент», о которой упоминалось в Главе 1, ультрафиолетовый сенсор для диапазона длин волн 250-280 нм (УФ-С сенсор). Было разработано несколько вариантов такого сенсора. Ниже рассматривается УФ-С сенсор «Корона 30».

Интерес к области 250-280 нм обусловлен тем, что этот диапазон имеет сравнительно низкий уровень фоновых помех. Основным источником естественных помех оптического диапазона является солнечная радиация. Однако благодаря озоновому слою планеты, а также атмосфере основная часть солнечной радиации в области 250-280 нм блокируется. В основном спектр оптического солнечного излучения, достигшего земной поверхности, сконцентрирован в области видимого и инфракрасного излучения (рис.18).

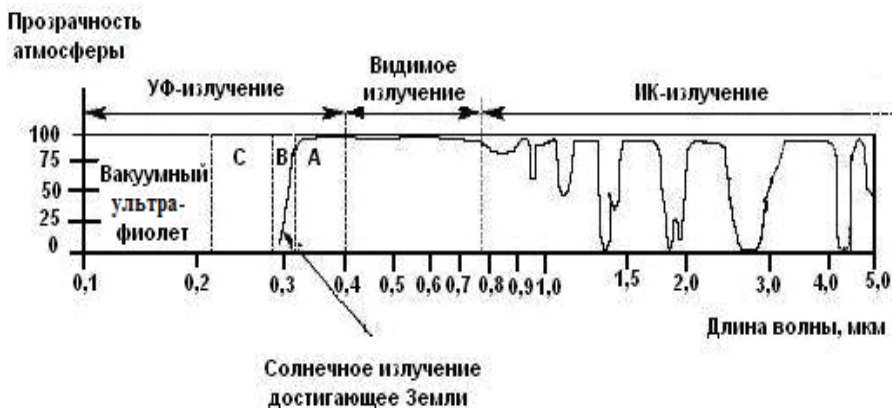


Рис. 18. Прохождение ультрафиолетового излучения через атмосферу Земли.

Из этого рисунка видно, что спектральный диапазон меньше 280 нм можно охарактеризовать как свободный от воздействия солнечного излучения (солнечно-слепой).

Отсутствие естественных помех, обусловленных солнечной радиацией, низкий уровень фоновых помех в УФ диапазоне, делает солнечно-слепой диапазон весьма привлекательным для создания фотоприемной аппаратуры, решающей различные технические задачи. Особенностями УФ сенсоров разработки ЗАО «НПЦ «Реагент» является способность определения координат регистрируемого фотона, работы в монофотонном режиме и определение времени прихода фотона. Это обеспечивает сенсору уникальную возможность измерения временной зависимости регистрируемого излучения и анализа этой зависимости. Таким образом, у созданного сенсора возникает инновационное качество – определение особенностей УФ-источника излучения, что коренным образом увеличивает потенциал созданного сенсора по сравнению с имеющимися российскими и зарубежными аналогами.



Рис. 19. Фотография прибора «Корона 30»

В табл. 3 приведены некоторые характеристики этого сенсора.

Таблица 3.

Характеристики сенсора «Корона 30»

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон, нм	250 – 280
Поле зрения, град	30
Пространственное разрешение, мрад	1
Временное разрешение, нс	1

Рис. 20 поясняет устройство и принцип работы УФ сенсора.

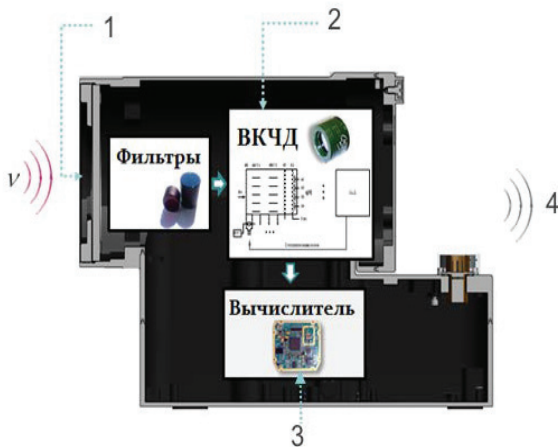


Рис. 20. Рисунок, поясняющий устройство и принцип действия сенсора «Корона 30»

В состав устройства рис. 20 входят: входной объектив 1, время – координатно – чувствительный детектор (ВКЧД) 2 с электронными трактами, вычислитель 3, цифра 4 соответствует выходным данным - координатам и времени прихода зарегистрированного фотона. Входной объектив состоит из системы линз, изготовленных из кристаллов с хорошим пропусканием выбранного УФ диапазона при подавлении других длин волн и УФ-фильтров. Благодаря входному объективу обеспечивается солнечно-слепой режим регистрации УФ излучения, и сенсор может работать в условиях интенсивной солнечной радиации, попадающей в объектив. Прощедший объектив фотон ν попадает на фотокатод ВКЧД детектора. Коэффициент подавления фотонов, с длинами волн, отличными от диапазона 250-280 нм после прохождения объектива и детектора может достигать 10^{-14} . ВКЧД обеспечивает определение угловых координат приема фотона и определение времени его прихода. Более подробно о работе УФ сенсоров можно ознакомиться в работах [7-9].

Разработанный сенсор применим в самых различных областях науки и техники. В Главе 1 было продемонстрировано применение УФ сенсоров для обнаружения пожаров. Одним из практически важных приложений является использование этого сенсора для дистанционной диагностики электроустановок переменного тока высокого напряжения и, в частности, линий электропередач (ЛЭП) [10]. Это связано с тем, что на таких электроустановках, и особенно на электроизоляторах ЛЭП возникает коронный разряд, сопровождающийся УФ излучением. Также этот сенсор перспективен для оптической локации, обеспечивая хорошее пространственное разрешение и возможность

функционирования в любое время суток. УФ сенсор может применяться в системах посадки летательных аппаратов [11] и во многих других приложениях.

Выводы к Главе 2.

Рассмотрены оптоэлектронные приборы такие как отечественная линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона и УФ-С сенсор, разработанные и созданные в ЗАО «НПЦ «Реагент». Представлена схема лабораторного эксперимента по изучению процессов горения и взрыва с совместным использованием гиперспектрального сенсора и скоростной кинокамеры.

Литература к Главе 2

1. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. М.: Мир. 1980. Т. 1. 280 с.
2. Непобедимый С.П., Родионов И.Д., Воронцов Д.В., Орлов А.Г., Калашников 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.
3. 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. 81-93.
4. 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.
5. 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. 2012. том 8. Номер 2. С. 101-107.
6. E.L.Akim, P.Behr, K.Bries, V.V.Egorov, E.Yu.Fedunin, A.P.Kalinin, S.K.Kalashnikov, K.-H. Kolk, S.Montenegro, A.I.Rodionov, I.D.Rodionov, M.Yu.Ovchinnikov, A.G.Orlov, S.Pletner, B.R.Shub, L.A.Vedeshin, D.V.Vorontsov, THE FIRE INFRARED-HYPERSPECTRAL MONITORING (Russian – Germany Proposals for an International Earth Observation Mission), Preprint of the Keldysh Institute of Applied Mathematics, Russian Academy of Sciences. № 32, 36 pp, Moscow, 2004.

7. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П., Коровин Н.А., Родионов А.И., Родионов И.Д., Степанов С.Н. Монофотонный сенсор ультрафиолетового диапазона «Корона». Датчики и системы. №12. 2012. С. 58-60.
8. Belov A. A., Egorov V. V., Kalinin A. P., Korovin, Rodionov A. I., Rodionov I. D., Stepanov S. N. Ultraviolet Monophoton Sensor «Korona» Automation and Remote Control, 2014, Vol. 75, No. 12, pp. 345-349.
9. Белов А. А., Егоров В. В., Калинин А. П., Крысюк И. В., Осипов А. Ф., Родионов А. И., Родионов И. Д., Степанов С. Н. Универсальный монофотонный сенсор ультрафиолетового диапазона. Препринт ИПМех им. А. Ю. Ишлинского РАН, №935, 48с, 2010.
10. Белов А.А., Егоров В.В., Калинин А.П., Коровин Н.А., Родионов И.Д., Степанов С.Н. Применение монофотонного сенсора «Корона» для дистанционного мониторинга состояния высоковольтного оборудования Главный энергетик №6 2012 с. 12-17.
11. Белов А.А., А.Н. Виноградов, Егоров В.В., Завалишин О.И., Калинин А.П., Коровин Н.А., Родионов А.И., Родионов И.Д., Возможности использования координатно-чувствительных монофотонных УФ датчиков для навигации воздушных судов в зоне аэродрома, Датчики и системы. 2014. №1. С 37-42.

Глава 3. Исследование неустойчивостей, возникающих при распространении водородных и углеводородных пламен, методом скоростной киносъемки

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 киносъёмки. Проанализировано возникновение акустической неустойчивости в водородо-воздушных смесях в замкнутом реакторе при центральном инициировании искровым разрядом. Установлены закономерности взаимодействия сферических пламён водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с мелкокачестными 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 определённых условиях пламя может ускориться и возникнет детонация – комплекс, состоящий из ударной волны, подпитываемой энергией, выделяющейся при горении, и зоны горения, которая распространяется со сверхзвуковой скоростью. Очевидно, что подобные процессы, приводящие к разрушению промышленных и жилых помещений и гибели людей, должны быть исключены. Возникновение горения должно строго контролироваться; должны иметься надёжные методы предотвращения горения.

Методы подавления горения можно разделить на химические (с использованием активных добавок, обрывающих реакционные цепи), так и физические (огнепреградители). Способы тушения с помощью пенных и аэрозольных составов являются промежуточными, поскольку вещества, вводимые в зону пламени, обычно

являются химически активными. Активные добавки, подавляющие горение (ингибиторы), несмотря на кажущуюся простоту использования, например, возможность смешения с горючим газом заранее, обладают многими недостатками: ингибиторы горения водорода, такие как непредельные углеводороды, огнеопасны сами по себе и эффективны только в стехиометрических и богатых смесях, а 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 определённых условиях приводить к ускорению фронта горения с нежелательными последствиями.

С другой стороны, во многих устройствах сжигания требуется обеспечение полноты сгорания (дизельные двигатели) или ускорение горения (детонационный двигатель). Это обеспечивается использованием форсунок, турбулизаторов и иных препятствий, обеспечивающих ускорение пламени, 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 этой и 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 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 развиться. Поэтому на начальном этапе горения, когда фронт пламени имеет сферическую форму, гидродинамическая неустойчивость не должна проявляться. Однако после касания фронтом пламени стенок реактора происходит его распространение в цилиндрическом канале. На этом этапе горения условия для быстрого роста поверхности ФП исчезают и должна проявиться гидродинамическая неустойчивость 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% H₂) водородо-воздушных смесей наблюдали в [6]. В [1,7] было показано, что ячейки пламени в бедных смесях водорода с воздухом наблюдаются также в условиях микрогравитации, т.е. поле силы тяжести не является обязательным условием возникновения ячеек пламени.

При изучении распространения пламен в бедных смесях водорода с воздухом в узких вертикальных трубах было установлено, что распространение пламени “вверх” сопровождается недогоранием горючего, кроме того, в этом случае концентрация горючего на пределе распространения меньше, чем в направлении “вниз” [4,8].

При двухмерном моделировании горения бедных смесей водорода в 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 киносъемки; 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 $T_0 = 298 \text{ K}$.

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 Cl_4 до 4 % используется для визуализации водородного пламени [12]. С 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 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку.

Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали на цифровой запоминающий осциллограф С9-8. Давление в реакторе при составлении газовой смеси контролировали образцовым вакуумметром. Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВП-5Д. Газ H_2 , четыреххлористый углерод CCl_4 использовали марки ХЧ. Величину степени расширения продуктов горения ε_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 U_n определяли из соотношения [13]:

$$U_n = V_v/\varepsilon_T \quad (1.2)$$

В выражениях (1), (2) P_b – максимальное давление, P_0 – начальное давление, γ – показатель адиабаты исходной смеси, V_v - видимая скорость пламени на начальном участке.

Результаты и обсуждение эксперимента.

Как видно из рис. 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.1а).

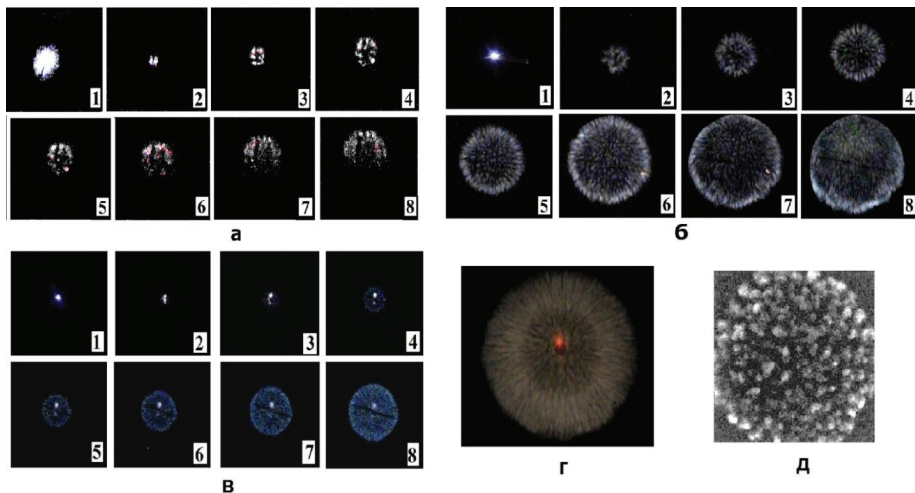


Рис.1. Результат скоростной киносъемки

а) процесса распространения ячеистого фронта пламени $4\% CCl_4 + 8\% H_2 + 88\%$ воздух, $T_0 = 298K$, энергия иницирования 1.5 Дж. Частота кадров 60 c^{-1} [9];

б) процесса распространения фронта пламени, подсвеченного $4\% CCl_4$, в смеси $10\%H_2 + 86\%$ воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;

в) процесса распространения фронта пламени, подсвеченного $4\% CCl_4$, в смеси $15\%H_2 + 81\%$ воздух при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 600 кадров/с. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда;

г) кадр из скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного $2\% CCl_4$, в смеси $12.5\%H_2 + 87.5\%$ воздух при атмосферном давлении [8]. Скорость киносъемки 60 кадров/с;

д) кадр из скоростной киносъемки распространения фронта пламени в условиях микрогравитации, $7.0\% H_2$ в воздухе, добавка $0.4\% CF_3Br$, прошло 1.18 с после иницирования [7].

Далее в процессе горения проявляется действие силы тяжести, и фронт пламени приобретает форму полусферического сегмента, движущегося вверх (рис.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. 1в,г). Фронт пламени остается ячеистым, при этом с увеличением содержания водорода до 15% размер ячеек пламени уменьшается.

Из рис. 1а видно, что для 8% H_2 в воздухе на начальной стадии характерна сферичность фронта горения (рис.1а, кадры 2-6). На рис.1б приведены результаты скоростной съемки для распространения пламени в смеси 10% H_2 в воздухе, иллюстрирующие сферичность фронта пламени. Измеренная нами видимая скорость пламени V_v для смеси 4% $CCl_4 + 10.0\%H_2 + 86.0\%$ воздух (рис. 1а) составляет 36 см/с, при этом нормальная скорость U_n , вычисленная по формуле (1.2), составляет 21 см/с с учетом того, что для данной смеси экспериментальное значение ϵ_T равно 1.6.

Видимая скорость пламени V_v для смеси 4% $CCl_4 + 15.0\%H_2 + 81.0\%$ воздух (рис. 1 в) составляет 2.4 м/с, при этом нормальная скорость U_n , вычисленная по формуле (1.2), составляет 60 см/с с учетом того, что для данной смеси экспериментальное значение ϵ_T равно 4. Из рис. 1 в видно, что при этой концентрации водорода горение носит ячеистый характер. Эти значения нормальной скорости согласуются с величиной U_n , известной из литературных данных, а также близки к результатам численного расчета U_n , 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 и данных [4,8] можно, аналогично [1], указать концентрационные границы различных режимов распространения ячеистого пламени в бедных водородо-воздушных смесях:

- а) “гравитационный” при содержании $H_2 < 10\%$, 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 H_2 в пределах $10\% \div 15\%$, 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 сферических 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 а,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 двухмерную задачу и использовали модель термической конвекции в приближении Буссинеска. Редуцированная кинетическая схема реакции окисления водорода, включавшая 13 реакций, также как и термохимические параметры, были взяты из [8]. Однако, в отсутствие силы тяжести, но с учетом конвекции, связанной с расширением газа в процессе горения, ячеистый режим при расчете отсутствовал. Таким образом, расчет в приближении Буссинеска не позволяет моделировать экспериментально наблюдаемый режим распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации.

Для того, чтобы установить, какие физические процессы следует учитывать при описании режима распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации, проводили численный анализ методом конечных элементов с использованием программного пакета FlexPde 6.0 [15]. При этом, поскольку в [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. 2 приведены результаты расчета распространения зоны горения в приближении Буссинеска при а) $g=0$ (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.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. 2а); при этом одной из возможностей описать ячеистый режим в отсутствие силы тяжести является учет сжимаемости среды в уравнениях Навье-Стокса (рис. 2в). 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. 2а. Это означает, что использованное упрощенное приближение (замена механизма реакции на одну активированную реакцию) заметно не сказывается на результатах качественного расчета.

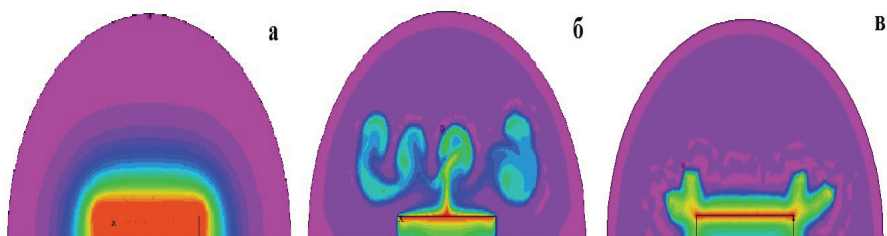


Рис 2. Расчет методом конечных элементов [16] (см. Приложение) распространения зоны горения в приближении Буссинеска а) $g=0$, б) $g=980 \text{ см/с}^2$, в) расчет распространения зоны горения при $g=0$, решение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды, $\zeta = 16$.

Таким образом, для моделирования ячеек при гравитационном ($H_2 < 10\%$) режиме распространения пламени в бедных водородо-воздушных смесях применимо приближение Буссинеска [11]; для описания сферически-симметричного режима 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. 3 приведено сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси (θ - коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом: $\theta\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$).

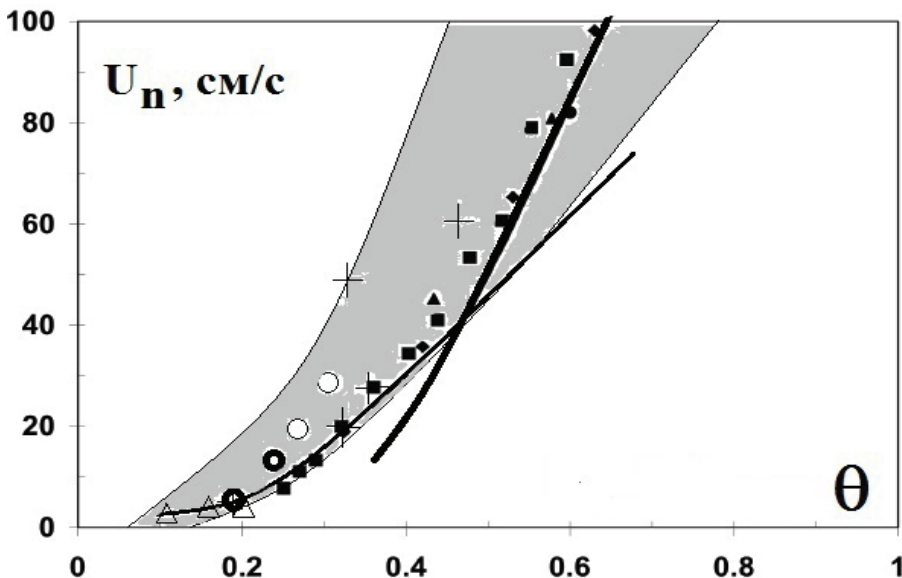


Рис.3. Сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси (θ - коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом: $\theta\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$). Жирная кривая – расчет одномерной задачи [2], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению [2], точки – данные экспериментальных исследований, цитированные в [2] (см. Fig.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.

На рис.3 жирная кривая представляет результаты моделирования в рамках одномерной задачи [2], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению, полученному в [2]. Точки на рисунке представляют собой данные экспериментальных исследований, цитированные в [2] (см. Fig.1 из [2]), крестики – экспериментальные данные [10], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции (Fig.2 из [9]), жирные кружки - данные двумерного расчета с учетом поля скоростей (Fig 3 и Fig.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. 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. 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. Иными словами, удачный подбор параметров позволяет получить согласие с конкретным опытом. Следует отметить, что даже расчеты по одномерной модели (жирная кривая на рис. 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. 4 (а-е) приведены результаты скоростной киносъемки горения бедных смесей водорода с добавкой C_4H_8 , содержание которой во всех случаях не превышает нижний концентрационный предел воспламенения, составляющий 1.8% [12].

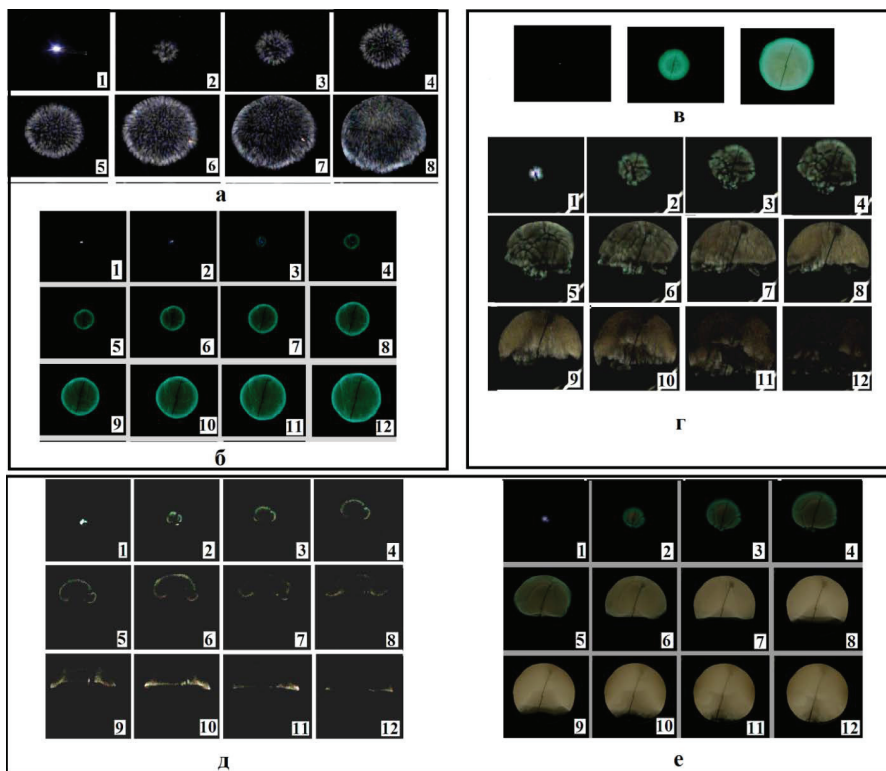


Рис.4. Результат скоростной киносъемки

а) процесса распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4 , в смеси $10\% \text{H}_2 + 86\% \text{воздух}$ при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;

б) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси $1.5\% \text{C}_4\text{H}_8 + 10\% \text{H}_2 + 88.5\% \text{воздух}$ при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 300 кадров/с.

в) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси $1.5\% \text{C}_4\text{H}_8 + 7.5\% \text{H}_2 + 91\% \text{воздух}$ при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;

г) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси $0.5\% \text{C}_4\text{H}_8 + 7.5\% \text{H}_2 + 92\% \text{воздух}$ при начальном атмосферном давлении.

д) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси $1\% \text{C}_4\text{H}_8 + 5.8\% \text{H}_2 + 93.2\% \text{воздух}$ 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.

Из сравнения последовательностей видеоизображений, приведенных на рис. 4 (а-е) видно, что в присутствии этой добавки горение смесей, содержащих 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 C_4H_8 , в таких количествах не является горючей.

Действительно, из рис. 4 (а,б) следует, 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 несколько 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.4 (д,е).

Кроме того, как видно из рис.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.5 приведены нормальные скорости распространения пламени водородо-воздушных смесей в присутствии добавок изобутена и 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. 5), измеренные в данной работе, согласуются с [12]. Из рис. 5 видно, что 1.5% добавка изобутена является наиболее эффективной и обеспечивает увеличение нормальной скорости пламени комбинированного горючего по сравнению с горением бедной смеси водорода в воздухе более чем в 5 раз. Флегматизирующая горение добавка CO_2 [12]

приводит к уменьшению скорости пламени (рис.5).

Из рис. 5 видно также, что для достижения одной и той же скорости распространения пламени, для, например, 5,8% водорода в воздухе требуется или 1% C_4H_8 или 2% H_2 (пунктирные прямые на рис.5).

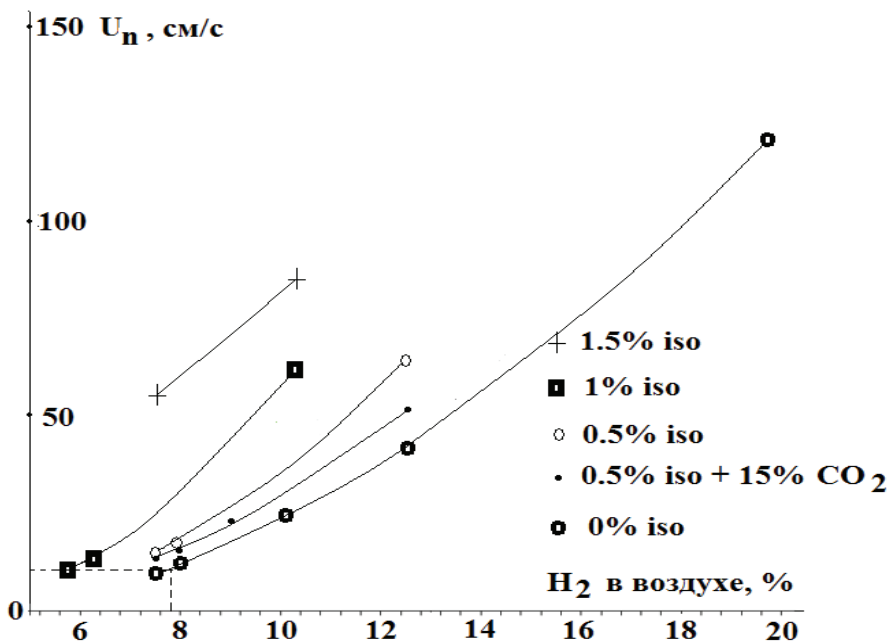


Рис. 5. Нормальные скорости горения водородо-воздушных смесей в присутствии добавок изобутена и CO_2 .

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.4б-д, поэтому для расчета скорости пламени в присутствии углеводородной добавки наряду с механизмом окисления водорода необходимо введение эффективного процесса с участием углеводорода и в дальнейшем учет важнейших элементарных реакций горения углеводорода.

Резюмируем коротко полученные результаты. Установлено, что ячеистые пламена бедных водородо-воздушных смесей на начальной стадии горения распространяются сферически симметрично. Поэтому 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 $H_2 < 10\%$ 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_4H_8 в количествах менее нижнего концентрационного предела воспламенения (до 1.5%) приводят к увеличению, а добавка CO_2 – к уменьшению скорости пламени. Установлено, что газодинамические особенности распространения фронта горения бедных смесей водорода в присутствии добавки углеводорода также качественно изменяются; с увеличением содержания углеводородной добавки неоднородности проявляются уже не в виде ячеек, а в виде “складок” на поверхности фронта пламени, которые не наблюдаются при горении бедных водородо-воздушных смесей в отсутствие углеводородной добавки. Это указывает на возрастание устойчивости фронта горения. Одной из причин увеличения скорости фронта пламени может являться увеличение адиабатической температуры горения. Другой причиной может быть изменение кинетики горения при наличии углеводородной добавки.

Приложение

Для качественного рассмотрения условий возникновения ячеистых структур используем 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, ν - 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 ϕ 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 ρ - 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 $\text{div}(\lambda \text{ grad}(T)) = \rho_0 C_p (\partial T/\partial t + u \partial T/\partial x + v \partial T/\partial y)$, λ – коэффициент теплопроводности, C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Скорость реакции первого порядка задается законом Аррениуса

$RC(C, \text{Temp}) = (1-C) \exp[\zeta (1-1/T)]$. С учетом диффузии система уравнений принимает вид:

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

$$\text{div}(\text{grad}(\phi)) = -w$$

$$\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad}(T)) + \beta_2 RC = \rho_0 C_p (\partial T / \partial t + u \partial T / \partial x + v \partial T / \partial y)$$

$$\operatorname{div}(D \operatorname{grad}(C)) + \beta_1 RC = \partial C / \partial t + u \partial C / \partial x + v \partial C / \partial y$$

и уравнение состояния $p = \rho T$

Температура стенок внешнего цилиндра составляет T_0 , Концентрация 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 $T_0 = 1$, $D=1$, $\lambda = 0.01$, $\alpha = 0.009$, $\rho_0 = 10^{-2}$, $\zeta = 16$, $v = 0.001$. $\beta_2 = 0.3$, $\beta_1 = 0.2$, $g = 0$ (рис. 1.2а), $g = 980$ (рис. 2б).

Для сжимаемой среды уравнения Навье-Стокса в отсутствие силы тяжести записываются следующим образом [16]:

$$\partial U / \partial t + U \operatorname{grad}(U) + \operatorname{grad}(p) = \nu \operatorname{div}(\operatorname{grad}(U)) + \mu \sigma (\sigma \cdot U) + F, \quad \partial \rho / \partial t + \operatorname{grad}(\rho U) = 0$$

При введении функции w уравнение момента с учетом тождества

$\operatorname{rot}(\operatorname{rot}(w)) = \sigma (\sigma \cdot w) - \operatorname{div}(\operatorname{grad}(w))$ принимает вид:

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

наряду с уравнениями неразрывности, температуры и концентрации:

$$\partial \rho / \partial t + \operatorname{grad}(\rho U) = 0$$

$$C_p / (\rho \operatorname{Re} \operatorname{Pr}) \operatorname{div}(\operatorname{grad}(T)) + \beta_2 RC - (\partial T / \partial t + u \partial T / \partial x + v \partial T / \partial y) =$$

$$C_p (C_p - 1) / (\rho \operatorname{Re}) ((\partial u / \partial y + \partial v / \partial x)^2 + \frac{2}{3} ((\partial u / \partial x + \partial v / \partial y)^2) + (\partial v / \partial y)^2 + (\partial u / \partial x)^2)$$

$$\operatorname{div}(D \operatorname{grad}(C)) + \beta_1 RC = \partial C / \partial t + u \partial C / \partial x + v \partial C / \partial y$$

При расчете использовали те же начальные и граничные условия, которые приведены выше, а также полагали $\operatorname{Re} = 10^5$, $\operatorname{Pr} = 1$, $\mu = \nu / 3$ (рис. 2в). Масштабы для обезразмеривания были выбраны следующим образом [16]: L – длина, T_0 – начальная температура, давление $\rho_0 T_0$, скорость – $(\gamma R T_0)^{1/2}$, время – $L / (\gamma R T_0)^{1/2}$. Безразмерные параметры $\gamma = C_p / C_v$, $\operatorname{Pr} = \mu C_p / \lambda = 0.72$ [16] (λ – коэффициент теплопроводности), $\operatorname{Re} = \rho_0 (\gamma R T_0)^{1/2} L / \nu$.

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

Как известно, горение является источником звуковых колебаний. Звук, генерируемый горением, играет важную роль при обеспечении стабильного функционирования двигателей, турбин и т.д. [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 теплообменных 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 эмиссии нежелательных оксидов азота NOx [21], т.е. режим вибрационного горения экологически более выгоден.

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, α – 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 π , 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]:

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

где c_0 - скорость звука, P - акустическое давление, γ – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме, Q_t - скорость тепловыделения [Вт/м³].

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 $T_0 = 298\text{K}$. 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 ¼ внутренней боковой поверхности реактора, платиновую фольгу 12х6 см толщиной 0.3 мм. В ряде экспериментов в реактор вводили титановую фольгу толщиной 0.1 мм, покрывавшую 1/3 внутренней боковой поверхности реактора с тремя продольными гофрами длиной 12 см, выступавшими вглубь реактора на 1 см и расположенными на расстоянии 4 см друг от друга. Укажем, что введение Ti фольги можно рассматривать как обработку внутренней поверхности реактора двуокисью титана TiO_2 , поскольку металлический титан всегда покрыт тонким слоем оксида. В ряде экспериментов 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, TiO_2 , Та, 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.

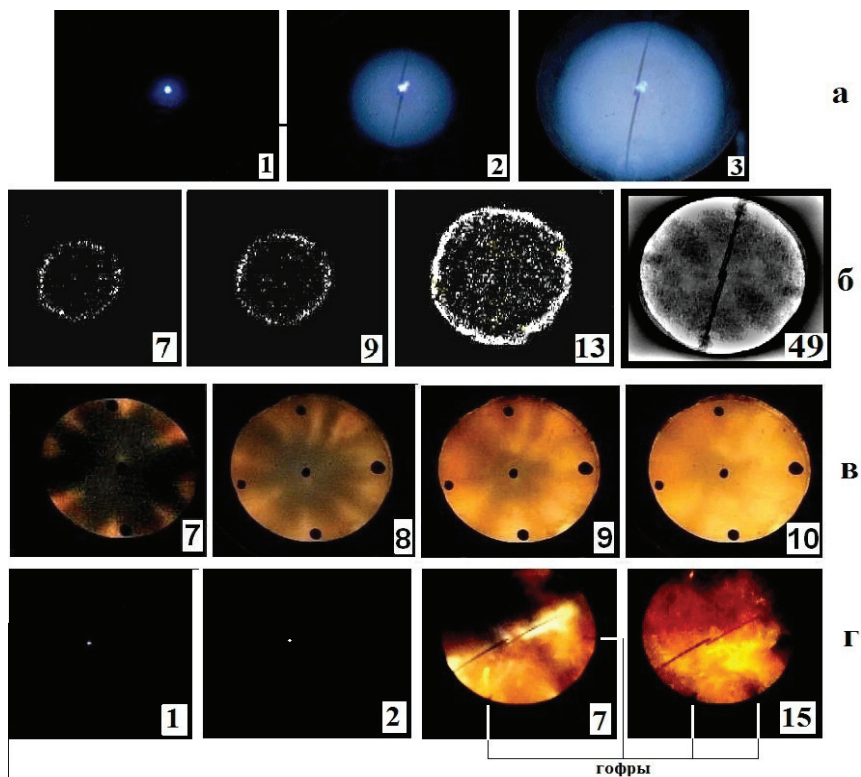


Рис.6. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени.

Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке, $T_0 = 298\text{K}$, $E_0 = 1.5 \text{ Дж}$.

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

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

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

На рис. 6 приведены результаты киносъемки процесса распространения сферического фронта стехиометрического водородо-воздушного пламени с частотой кадров 600 с^{-1} . На рис. 6а представлены кадры развития ФП в стехиометрической водородо-воздушной смеси, содержащей + 5% CCl_4 . Видно, что фронт развивающегося пламени имеет сферическую форму без возмущений. На рис. 6б представлены результаты киносъемки процесса распространения пламени в смеси 15% $\text{H}_2+\text{воздух}$ + 3% CCl_4 . Видно, что ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения. На рис.7 приведены осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей 30% $\text{H}_2+\text{воздух}$ и 15% $\text{H}_2+\text{воздух}$ + 3% CCl_4 .

Из рис.7 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. 7б 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 развиваться и обеспечить возбуждение акустических колебаний в связи с меньшим диаметром реактора, использованного в данной работе (13 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. 6 а,б и 7, возбуждаются заметно позже момента касания фронтом пламени боковых стенок реактора. Полученные данные являются аргументом в пользу существования масштабного эффекта при возникновении данного типа неустойчивости.

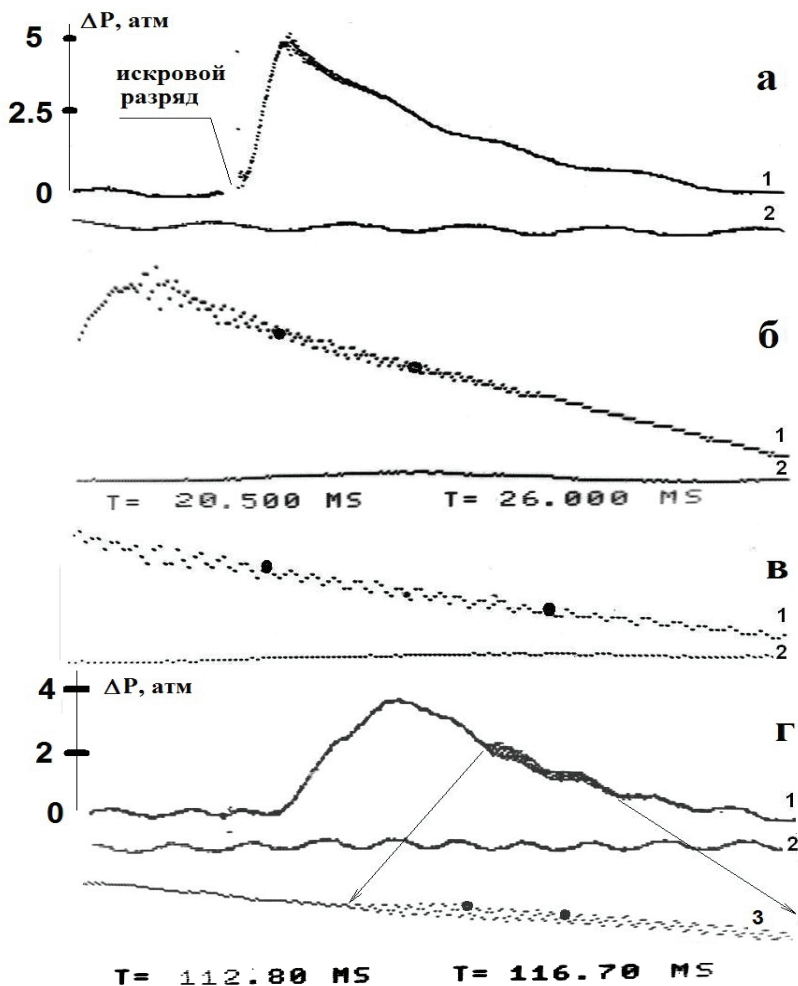


Рис. 7. Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей, 1 – сигнал при инициированном воспламенении, 2 – сигнал сравнения, жирные точки – временной интервал:

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.

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 4). Это означает, что природа наблюдаемых нами колебаний давления (рис.7) также может быть обусловлена газодинамической неустойчивостью, возникающей после касания пламенем боковых стенок реактора [27], поскольку обе неустойчивости – газодинамическая и акустическая - экспериментально наблюдаются в одном и том же временном интервале. Проверка этого предположения требует дальнейшего исследования.

На рис. 6 в,г и рис. 8 а,б представлены результаты видеосъемки горения стехиометрической водородо-воздушной смеси в интервале времени, соответствующем возникновению и развитию осцилляций давления для различных материалов поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2 с гофрами, рис.6; Pt и Ta, рис.8).

На рисунках видно, что после касания пламенем боковой стенки реактора догорание горючей смеси происходит неравномерно в вертикальном сечении реактора, при этом симметричная картина догорания соответствует реализации продольных колебаний газа в реакторе. Это означает, что метод скоростной киносъемки позволяет визуализировать продольные колебания догорающего газа.

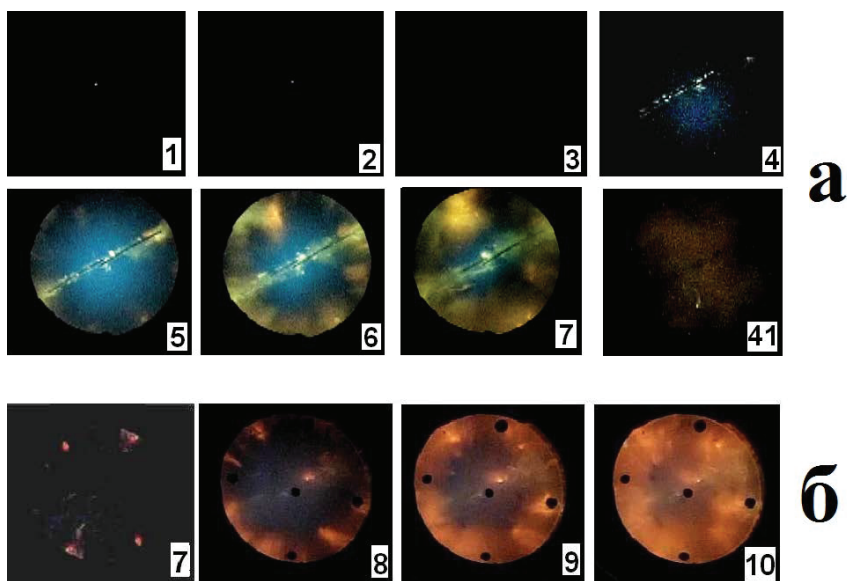


Рис. 8. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров 600 с^{-1} . Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке, $T_0 = 298\text{K}$, $E_0 = 1.5\text{ Дж}$.

а – $(\text{H}_2+\text{воздух})_{\text{стех}}$, 1 фильтр НС-1, Pt фольга расположена в нижней части реактора,

б – $(\text{H}_2+\text{воздух})_{\text{стех}}$, 2 фильтра НС-1, Ta фольга расположена в нижней части реактора.

Из этих рисунков видно, что в случае гладкой внутренней поверхности реактора наблюдаемый характер догорания горючей смеси (ср. кадр 8 рис. 6в, кадр 6 рис. 8а, кадр 8 рис. 2.3б) не зависит от материала поверхности реактора.

В следующей серии экспериментов были обеспечены неоднородные течения газа путем введения в реактор титановой фольги с тремя продольными гофрами, выступавшими вглубь реактора на 1 см (см экспериментальную часть). Было установлено (рис. 6г, фольга TiO_2 с гофрами), что в случае негладкой внутренней поверхности реактора наиболее интенсивное догорание горючей смеси происходит в области неоднородных течений газа, а именно в области гофров.

Представляет интерес сопоставить частоты осцилляций, наблюдаемые непосредственно на осциллограммах давления (рис.7) и собственные частоты продольных колебаний наполненного газом цилиндра (рис.6в, рис.8), 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 ω - частота моды колебаний газа.

Решение этой задачи методом конечных элементов для собственных частот продольных колебаний заполненного инертным газом цилиндра с фиксированными стенками и высотой, равной диаметру, осуществляли с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial Differential equations, 1996-2008 PDE Solutions inc. [15]), в которой данная задача фигурирует в качестве примера.

Поскольку горение протекает в условиях, близких к адиабатическим, можно оценить температуру в реакторе в данный момент времени из соотношения

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta T}{T} \text{ по осциллограмме давления. Из рис. 7б для момента времени 21 мс}$$

$\Delta P = 4$, $P=1$, и, соответственно $\Delta T = 273*4 \approx 1000$ °С, для этой температуры $c_0 \approx 1000$ м/с [33], а для момента времени 27 мс $\Delta P = 3.5$, $P=1$, и, соответственно $\Delta T = 273*3.5 \approx 900$ °С; для этой температуры $c_0 \approx 900$ м/с [33]. На рис. 9 представлены кадры видеосъемки 7 из рис.6 и кадр 41 из рис.7 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 ($T \approx 900$ °С) получаем для 4-й моды $w = 0.7$ КГц. Из рис. 7б в интервале времени 20.5 мс – 26 мс и рис 7г в интервале времени 112.5 мс – 116.7 мс из осциллограмм давления получим частоту осцилляций ~ 1.9 КГц, которая согласуется со значением $w = 1.11$ КГц, рассчитанным из уравнения (2.2) по алгоритму [15].

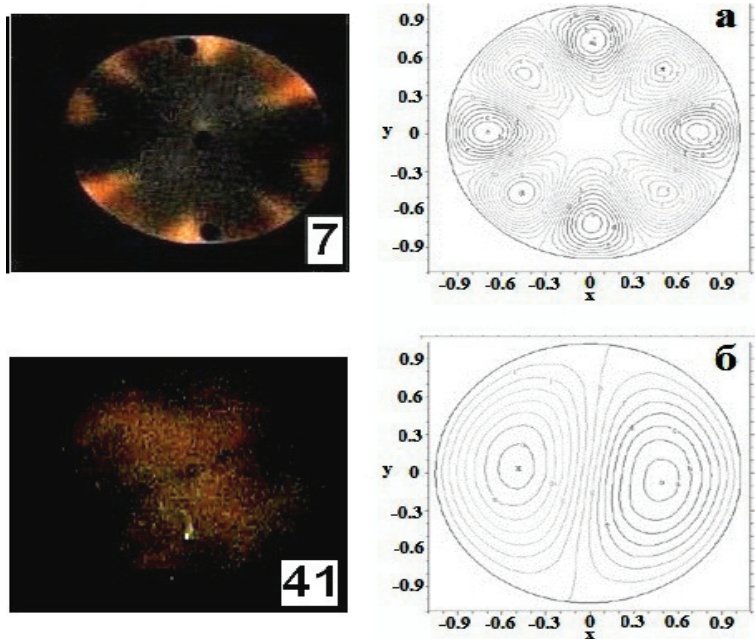


Рис. 9. Кадры видеосъемки из рис.6 и рис.7 и рассчитанные моды колебаний воздуха в цилиндре, а – 36-я мода, б – 4 – я мода.

Из рис. 7 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. 7, что также согласуется с проведенным расчетом для более низкой моды продольных колебаний $w = 0.7$ КГц.

Проведенное выше сопоставление носит иллюстрационный характер и не позволяет, например, интерпретировать более сложный модовый состав колебаний, наблюдаемый для 15% водородо-воздушной смеси (рис. 6б, кадр 49).

Резюмируем коротко полученные результаты.

На примере горения водородо-воздушных смесей (30% и 15% H_2) показано, что метод скоростной киносъемки позволяет визуализировать продольные колебания догорающего газа. Установлено, что особенности распространения пламени в стехиометрической водородо-воздушной смеси при центральном инициировании искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2 , Ta, Pt) но зависят от степени ее шероховатости. Обнаружено, что 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 пламён 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. Укажем, что этот вопрос будет рассмотрен также в Главе 6.

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 (детонационно – подобное), 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 происходит развитие неустойчивости пламени, что способствует его ускорению [12]. С другой стороны, при контакте пламени с поверхностью следует ожидать возрастания вклада гетерогенных реакций, в частности, обрыва реакционных цепей [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 2x2 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 $T_0 = 298\text{K}$. 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.10). 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 $d = 3\text{ см}$ (диаметр проволоки 0.2 мм, размер ячейки 0.04 мм^2), $d = 4\text{ см}$ (диаметр проволоки 0.25 мм, размер ячейки 0.08 мм^2), $d = 6\text{ см}$ (диаметр проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.1 мм^2). Материалом сетки являлась алюминиевая проволока. Как известно, поверхность алюминия всегда покрыта его оксидом. Следовательно, поверхность сетки представляла собой оксид алюминия Al_2O_3 , который эффективно обрывает реакционные цепи [12].

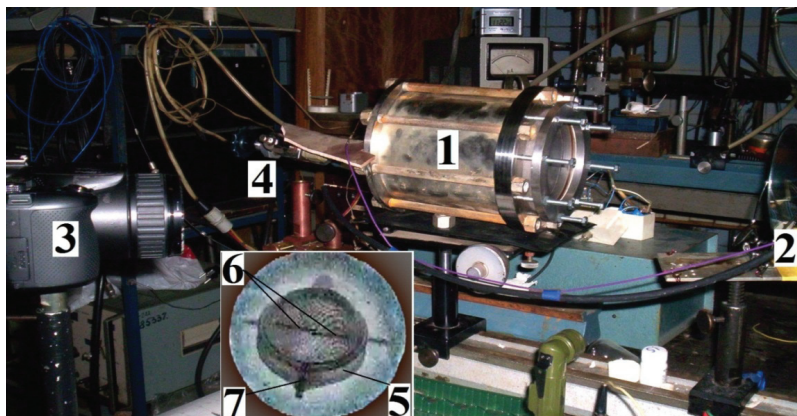


Рис. 10. Фотография экспериментальной установки. 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – поворотное зеркало, 3 – скоростная цветная кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 4 – вакуумный кран напуска и откачки газа, 5 – сеточная сфера $d = 6\text{ см}$, 6 – электроды поджига, 7 – пружина. На врезке – вид внутренней части реактора с сеточной сферой.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. В реактор напускали при необходимости CCl_4 , затем водород, или природный газ (ПГ), затем добавляли воздух до атмосферного давления. Смесь выдерживали 15 мин для полноты перемешивания и 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 – $60 \div 1200 \text{ с}^{-1}$). 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 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 ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [23], как и в §1:

$$P_b/P_0 = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1) \quad (3.1)$$

Величину нормальной скорости распространения пламени U_n определяли из соотношения [23]:

$$U_n = Vv/\varepsilon_T \quad (3.2)$$

В выражениях (3.1), (3.2) P_b – максимальное давление, γ – показатель адиабаты исходной смеси, Vv - видимая скорость пламени.

Результаты и обсуждение эксперимента.

Во всех экспериментах пламя, инициированное внутри сеточной сферы, проходило через ячейки сетки (кроме смеси 4% CCl_4 +7.5% H_2 с воздухом). Это означает, что взаимодействие сравнительно медленно распространяющегося пламени (нормальная скорость пламени в смеси 15% H_2 с воздухом в ~ 6 раз меньше чем в стехиометрической смеси ($\approx 50 \text{ см/с}$) в смеси 10% H_2 с воздухом и в ~ 15 раз меньше чем в стехиометрической смеси ($\approx 20 \text{ см/с}$) [12]) с поверхностью, обеспечивающей эффективный обрыв реакционных цепей (Al_2O_3), не приводит к потуханию пламени. Таким образом, влияние

гетерогенного обрыва активных центров горения на распространение пламени в наших условиях не достаточно для срыва пламени.

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. 11 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. 11 Па,б видно, что ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения.

На рис.11в 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. 11 Пб). 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. Однако поток газа направлен вонне 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 препятствий внутри реактора звуковым эффектом

не сопровождается. На рис.12 приведены зависимости изменения общего давления от времени для указанных смесей при распространении пламени в присутствии сетки.

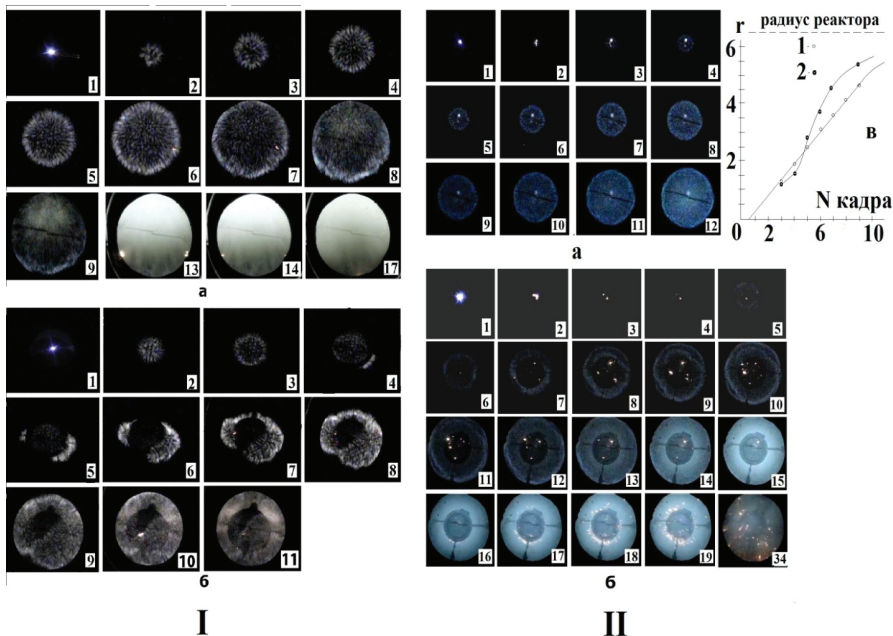


Рис. 11. I - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4 , в смеси 10% H_2 + 86% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с.

а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сеточной сферы $d = 6$ см.

II - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4 , в смеси 15% H_2 + 81% воздух при начальном атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда. Скорость киносъемки 600 кадров/с

а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сеточной сферы $d = 4$ см ;

в) - динамика увеличения радиуса фронта пламени в отсутствие (1) и в присутствии (2) сеточной сферы $d = 4$ см (15% H_2 , II а,б).

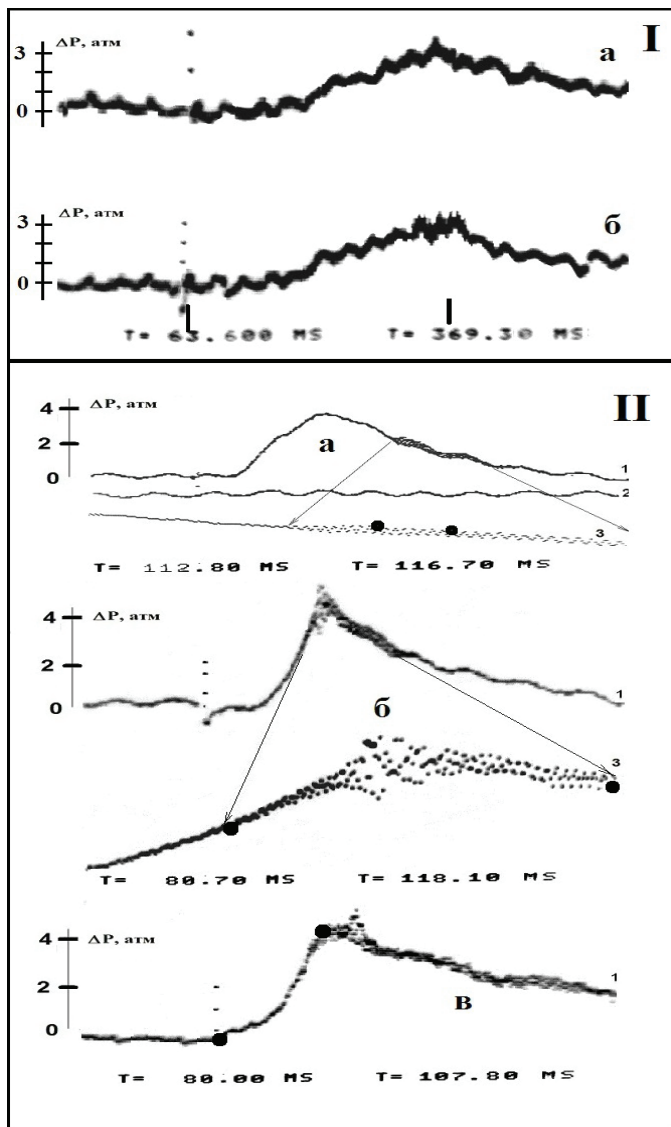


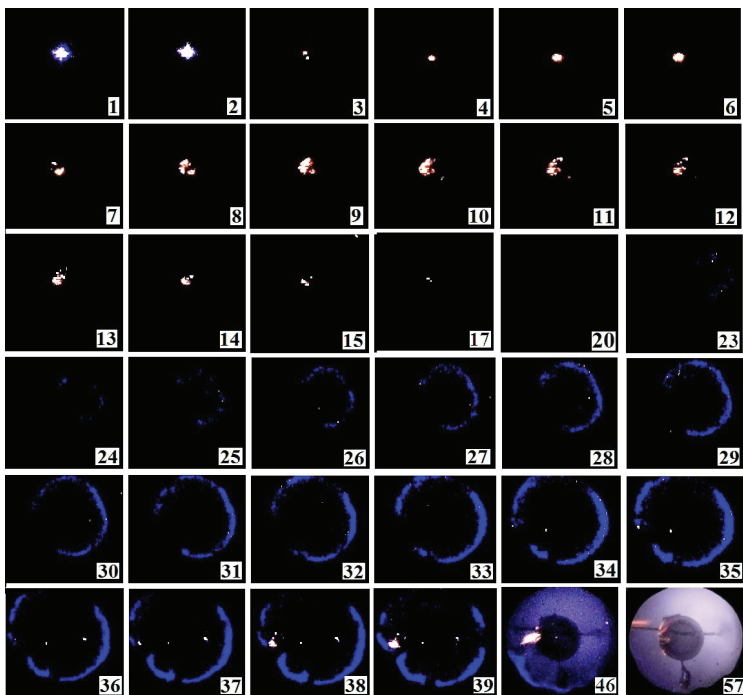
Рис. 12. Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей. I – 4% CCl_4 + 10% H_2 в воздухе; а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сетки $d = 6$ см. II – 4% CCl_4 + 15% H_2 в воздухе; а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сетки $d = 3$ см; в) – в присутствии сетки $d = 4$ см; 1 – сигнал при инициированном воспламенении, 2 – сигнал сравнения, жирные точки – интервал времени; 3 – растянутый временной интервал.

Из рис.12 Иб следует, что в присутствии сетки в 10% смеси H_2 с воздухом возбуждаются акустические колебания, и скорость подъема давления становится выше по сравнению с процессом в отсутствие сетки в согласии с [35].

На рис.12 Ив видно, что в 15% смеси H_2 с воздухом в отсутствие сетки акустические колебания возбуждаются после достижения максимума давления. В присутствии сетки $d = 3$ см акустические колебания возникают значительно раньше достижения максимума давления, т.е. наличие сетки приводит к более быстрому развитию неустойчивости и обеспечивает интенсификацию процесса горения. Отметим, что в сферической бомбе диаметром 38.4 см, т.е. большего размера, чем используемая в настоящей работе (см. рис.3 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. 12 Иб и Ив, ~ 10 мс и ~ 25 мс соответственно). Это означает, что наличие сеточной преграды приводит к развитию неустойчивостей на фронте горения и возникновению акустических колебаний. В следующей серии экспериментов было показано, что процесс химического превращения в стехиометрической смеси ПГ с воздухом для всех использованных в данной работе сеточных сфер полностью охватывает объем реактора.

Однако в отличие от горения водородо-воздушных смесей, у внутренней поверхности сетки наблюдается фактически остановка пламени с исчезновением свечения (рис.13).

Это означает, что механизм проникновения такого пламени через препятствие отличается от механизма для водородо-воздушных смесей. На рис.13а приведена последовательность видеоизображений при распространении пламени смеси ПГ с воздухом через сетчатое препятствие, на рис. 13б – 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 ~ 27 см/с – величину, близкую к нормальной скорости сферического пламени для этого состава смеси (35 см/с [12]).



а

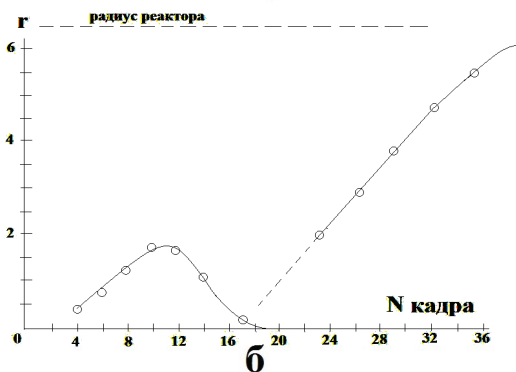


Рис. 13. а) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, стехиометрической смеси ПГ с воздухом при атмосферном давлении в присутствии сеточной сферы $d = 4$ см. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 600 кадров/с.

б) – динамика увеличения радиуса фронта пламени в присутствии сеточной сферы.

Можно предположить, что затухание пламени ПГ – воздух связано с интенсивной гетерогенной гибелью активных промежуточных продуктов горения на материале сетки. Однако стабильные промежуточные продукты горения (например, гидроперекиси) диффундируют сквозь ячейки сетки и инициируют распространение пламени вне сеточной сферы.

В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие акустических колебаний при горении данной смеси, т.е. наличие сеточной 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], где 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 мм², при этом пламя смеси 15% H_2 в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15% H_2 в воздухе инициируются акустические колебания газа тем раньше, чем меньше диаметр сеточной сферы. Пламя 7.5% H_2 в воздухе не проходит сквозь сеточные сферы. Показано, что процесс химического превращения в стехиометрической смеси ПГ с воздухом для всех использованных в данной работе сетчатых сфер охватывает весь объем реактора, но не сопровождается акустическими колебаниями. Обнаружено появление потоков горячего светящегося газа из объема, ограниченного сеткой, которые возникают после достижения пламенем стенок реактора. Показано, что активные центры горения

метана и водорода, определяющие распространение пламени, имеют разную химическую природу.

§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 смещении 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 современного 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 нестабильности 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 (α) и диффузии (D) [12, 24, 49]:

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

На рис.14 представлены возможные примеры напряжения и искривления на фронте пламени, который построен по принципу Гюйгенса [23].

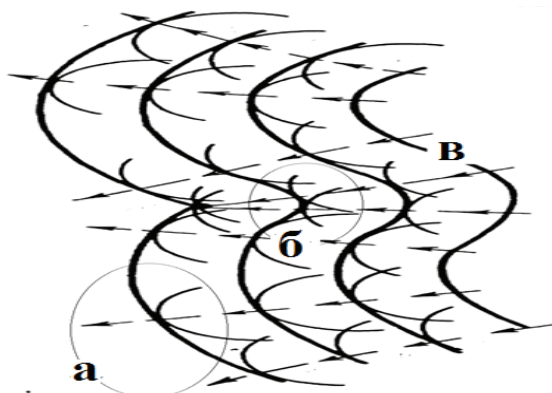


Рис. 14. Возмущения и кривизна фронта пламени: а) возмущение в направлении распространения фронта пламени, б) возмущение в обратном направлении, в) искривление и распространение [23, 50].

Поскольку пламя распространяется в области расходящихся потоков (рис. 14а), пламя деформируется так, чтобы ускорить диффузию непрореагировавшего газа в зону реакции, но также и охладить зону реакции. Если $Le > 1$, то такая деформация приведёт 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.14б 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. 14в, вершина) поверхность пламени увеличивается, в то время как зона реакции охлаждается. Противоположное происходит в областях с вогнутым пламенем (рис. 14в, низ).

Рис. 15 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.

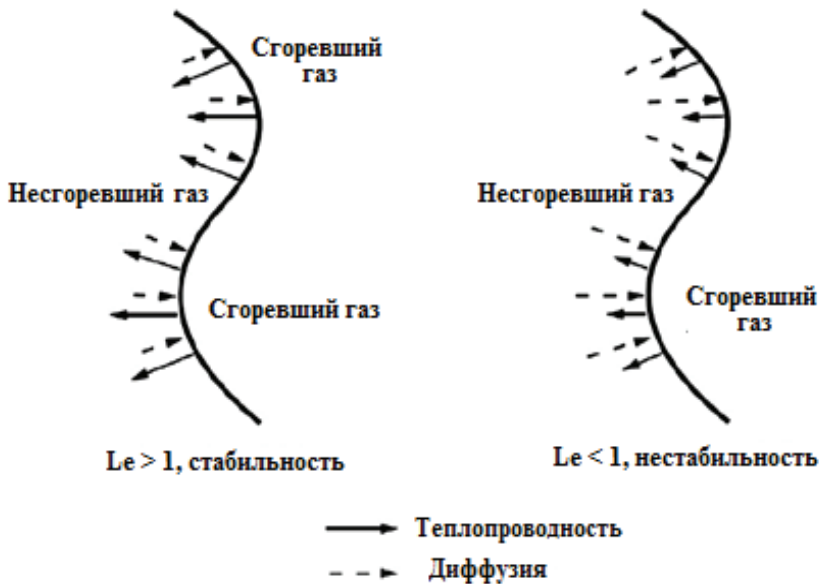


Рис. 15 Стабилизирующие и дестабилизирующие эффекты, определяемые числом Льюиса.

Для $Le < 1$ возмущения структуры пламени усилены, поскольку вогнутые области замедляются относительно выпуклых областей, и это приводит к нестабильности пламени. Для $Le = 1$, скорости диффузии и теплопереноса сбалансированы и не влияют на структуру пламени. Гидродинамические эффекты, связанные с конвекцией, могут усиливаться, 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 называемой турбулентной скорости горения S_T . Поскольку при турбулизации продукты смешиваются с реагентами при ускоренных турбулентностью процессах переноса, толщина ламинарного пламени δL увеличивается до толщины турбулентного пламени “flame brush” δT .

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 S_T и δT [49]. К сожалению, S_T и δT 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 определённые 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 заграждённом 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 Карловица и Дамкёлера [49]:

$$Ka = \tau_c / \tau_\eta = (\delta / S_L) / (\eta / u_T) \quad (4.2)$$

$$Da = \tau_T / \tau_c = (l_T / u'T) / (\delta / S_L) \quad (4.3),$$

где τ_c является временным масштабом химических превращений. Интегральное время, длина и масштабы скоростей турбулентности, обозначенные как τ_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 передаётся 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. 16 изображено течение в слое смешения, где можно видеть каскад вихрей (рис.17) от самых крупных вихрей до самых маленьких.

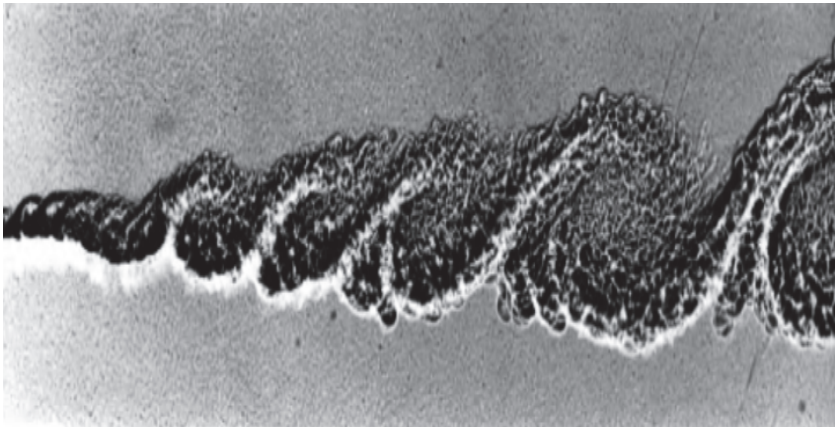


Рис. 16. Течение в слое смешения. Каскад вихрей (Brown, Roshko, 1974).

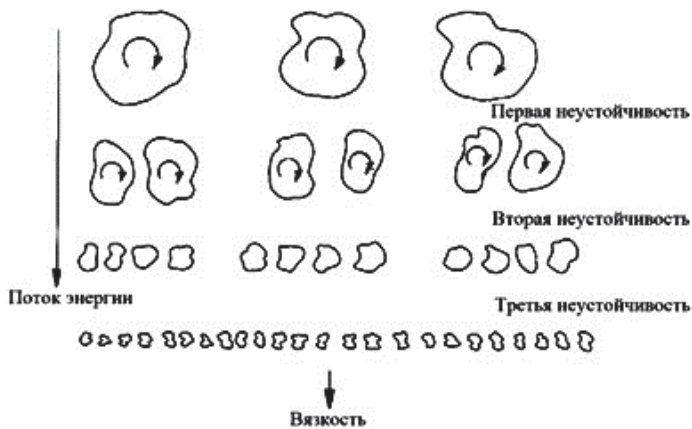


Рис. 17. Энергетический каскад.

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 $Re = \rho ul/\mu \sim 1$. 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 η будут характерными размерами самых больших и маленьких структур. Т.е. 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 передается 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. $S_{ij} = \frac{1}{2} (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) \sim v / \eta$. Это приводит к оценке $\varepsilon \sim \nu (v / \eta)^2$.

Поскольку диссипация энергии турбулентности ε должна совпадать с производством турбулентности Π , мы имеем $u^3/l \sim \nu (v / \eta)^2$. Также мы знаем, что число Рейнольдса, определенное по характерным значениям скорости и размерам мельчайших вихрей, должно быть порядка единицы: $v\eta/v \sim 1$. Комбинируя два последних соотношения, находим $\eta/l \sim 1/Re^{3/4}$ или $\eta = (v^3/\varepsilon)^{1/4}$, а также $v/u \sim 1/Re^{1/4}$, или $v = (v^3/\varepsilon)^{1/4}$, где Re – число Рейнольдса, вычисленное по размерам крупнейших вихрей, $Re = ul/v$. В обычном эксперименте в аэродинамической трубе число Рейнольдса может быть порядка $Re=10^3$ при $l=1$ 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. 18 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 η 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.

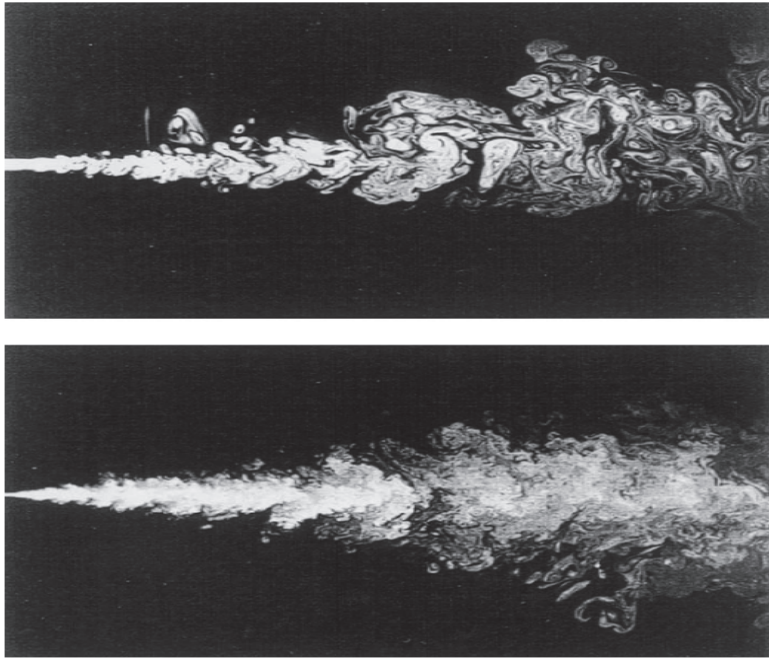


Рис. 18. Влияние числа Рейнольдса на структуру турбулентных струй. Нижняя струя имеет большее число Рейнольдса (P.E. Dimotakis — Physics of Fluids, California Institute of Technology).

Итак, время Колмогорова, длина и масштаб скоростей обозначены как τ_η , u_η' , и η , 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 передаётся 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 всё ещё 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 ϵ и ν через три уравнения (4.4) и:

$$u\eta'/\eta = 1/\tau\eta; \quad Re_\eta = u\eta'/\nu = 1$$

То, что по Колмогорову $Re = 1$, согласуется с утверждением, что каскад вихрей продолжается к меньшим и меньшим масштабам, пока 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 счёт 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 распределёнными и требуют использования и сравнения различных модельных подходов.

Схема режимов турбулентного горения, известная как диаграмма Борхи (рис. 4.6), иллюстрирует влияние критериев Карловица 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. 19 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,

посвящённых установлению новых критериев с целью более точно охарактеризовать и описать переходы между режимами горения. При этом укажем, что в большинстве практических расчётов 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.

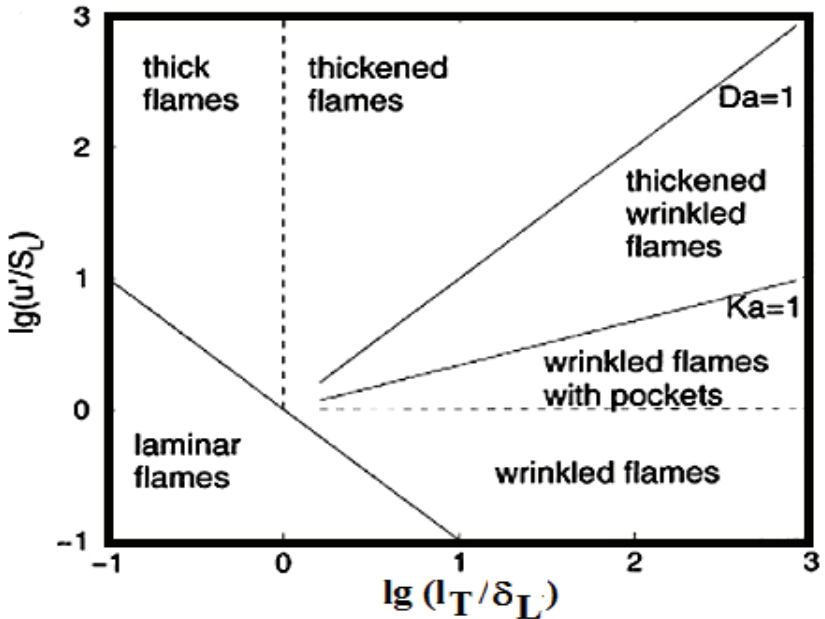


Рис. 19. Диаграмма Борхи. Области горения [53]. Сохранена оригинальная английская терминология.

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 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 NO_x . 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. 20.

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 сосуд.

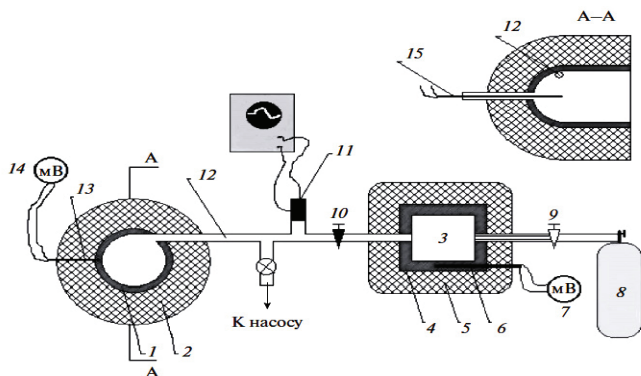


Рис. 20. Схема установки: 1 – реактор, 2 – электрическая печь и тепловая изоляция, 3 – камера высокого давления (КВД), 4, 5, 6 – электрический нагреватель, тепловая изоляция и термопара, измеряющая температуру КВД, 7 – вольтметр, 8 – камера смешения, 9 – вентиль, 10 – электромагнитный клапан, 11 – датчик давления и система регистрации, 12 – впускной канал, 13 – термопара, 14 – вольтметр, 15 – тонкая термопара, изготовленная из вольфрамовой и ренийевой проволочек диаметром 30 мкм.

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, приведённым в [15], эта температура составляет 743 К (470 °С). Соответствующие осциллограммы воспламенения представлены на рис. 21.

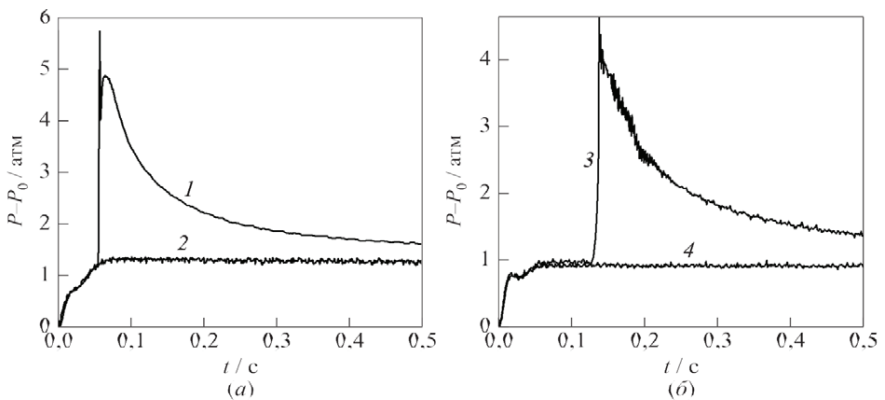


Рис. 21. Осциллограммы давления, полученные при перепуске смеси 40%Н₂ и 60% воздуха (а) и воздушной стехиометрической смеси пропана (б) в нагретый реактор. Температура стенок: 1 — 558 К, 2 — 552К; 3 — 630К; 4 — 620 К.

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

Рис. 22 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 и 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 газа в реактор приводит к образованию нестационарного вихревого потока, распределение температуры в котором достигает максимума в центре вихря (см. ниже).

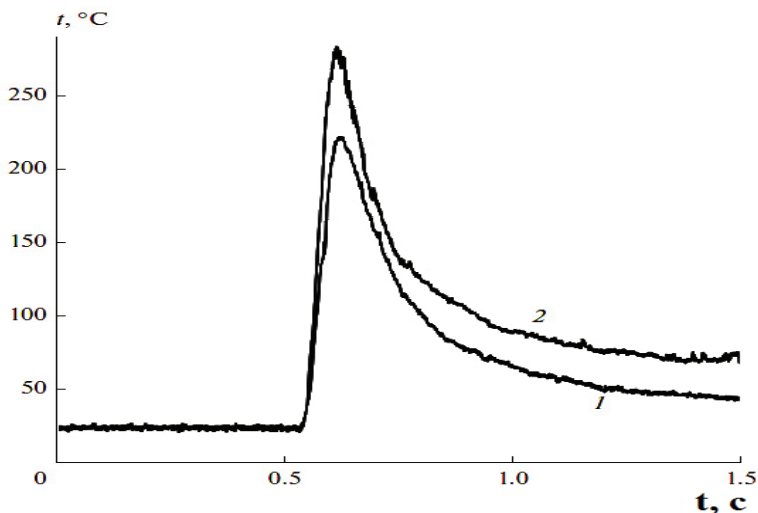


Рис. 22. Записи сигналов термопары, зарегистрированные в центре реактора при различных давлениях P в КВД. Температура реактора и КВД – комнатная; ; 1 – $P = 0.3$ МПа, 2 – $P = 1.0$ МПа. Время открытия клапана равно 0.05 с.

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. 23 и 24.

На рис. 24 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 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.

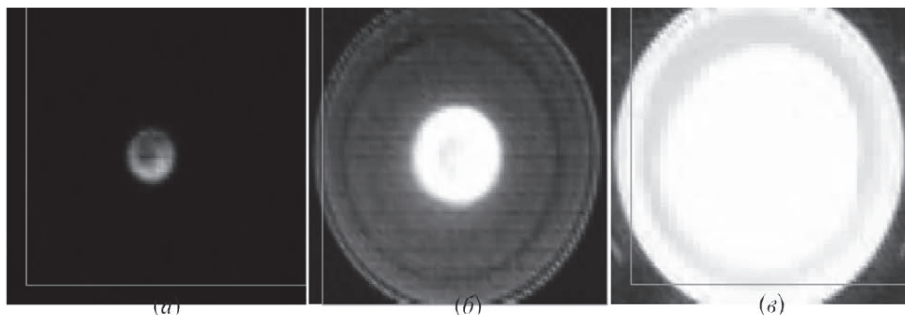


Рис. 23. Развитие очага термического воспламенения во времени. Смесь — воздух + 4% C_3H_8 . Температура стенок реактора 630 К (357 °С): (а) $t = 2$ мс; (б) 5; (в) $t = 9$ мс.

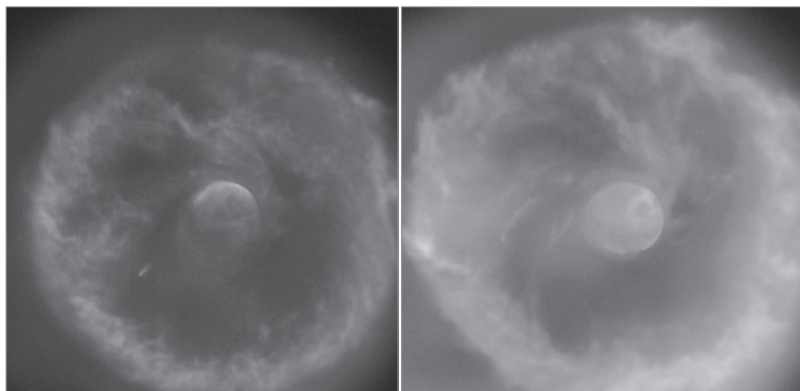


Рис. 24. Очаг термического воспламенения в центральной области реактора в разные моменты времени. Разница между кадрами 0,1 мс. Смесь — 40% H_2 + 60% воздух. Температура стенок реактора 558 К (285 °С)

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.25а).

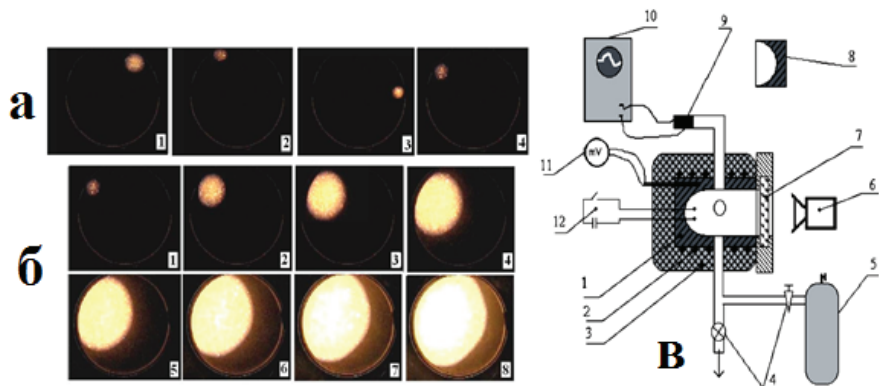


Рис. 25. а) - Видеоизображения первичных очагов воспламенения в стехиометрических смесях н-пентан – воздух в четырех последовательных экспериментах при температуре стенок 1 – 650К; 2 – 643К; 3–645К; 4–649К. 600 кадров/с, P = 1 атм. Числа на каждом изображении соответствуют последовательному номеру эксперимента.

б) - Последовательности видеоизображений пространственного развития термического воспламенения в стехиометрических смесях н-пентан – воздух при температуре реакторных стен 649К, 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.

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.25б 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. 25а. 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 сокращали 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. 25 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, осуществлённых методом скоростной киносъемки, термическое воспламенение в нагретом реакторе, который рассматривали как однородное по объёму 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 000g. 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, γ – отношение теплоемкостей. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать обоснованную оценку отношения 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. 21б и 21а, соответственно. Из справочной литературы известно, что минимальная температура термического воспламенения пропана в воздухе составляет $T = 743$ К (470 °С). 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 °С), 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 °С), а значение отношения удельных теплоемкостей $\gamma = 1,396$, по данным работы [63], нетрудно получить $Pk/Pi \approx 3,15$.

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 центроостремительных 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. 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.

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 ≤ 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.

Выводы к Главе 3

Экспериментально установлено, что сферические пламена бедных ($6\div 15\%$ H_2) водородо-воздушных смесей имеют ячеистую структуру. В смесях, содержащих $6\div 10\%$ H_2 , пламена на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Пламена смесей, содержащих $10\div 15\%$ 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 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 иницировании искрой не зависят от материала внутренней поверхности реактора (нержавеющая сталь, TiO_2 , Ta, Pt) но зависят от формы внутренней поверхности реактора.

Показано, что иницированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода (8%÷15% 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% 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.

Литература к Главе 3

1. Ronney, P. D., "Premixed-Gas Flames," in: Microgravity Combustion: Fires in Free Fall (H. Ross, Ed.), Academic Press, London, U.K., 2001, pp. 35-82.
2. F.A. Williams, J.F.Grcar, A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen-air mixtures, Proc. of the Combustion Institute. 2009. V. 32. №1. P.1351 -1360.
3. Nonsteady flame propagation, ed. by George H.Markstein, Perg.Press, Oxford, London, 1964.
4. Я.Б.Зельдович, Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю.А.Харитона, М.; Изд-во "Наука", 1984, 379 С.
5. Z. Chen and Y. Ju, 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. H. F. Coward and F. Brinsley, Influence of additives on flames, J. Chem. Soc. 105 (1914) 1859-1866.
7. P.D.Ronney, Near-limit flame structures at low Lewis number, Comb, and Flame, 1990, V.82, P.1-14.
8. Я.Б.Зельдович, Н.П.Дроздов, Диффузионные явления у пределов распространения пламени, Журнал физической химии, 1943, Т.17, вып. 3, с.134-144.
9. N.M.Rubtsov, B.S.Septyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Numerical investigation of the effects of surface recombination and initiation for laminar hydrogen flames at atmospheric pressure, Mendeleev Communications, 2008, V.18, P.220-222.
10. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Трошин К.Я., Черныш В.И., Цветков Г.И., Особенности распространения ламинарных сферических пламен, инициированных искровым разрядом, в смесях метана, пентана и водорода с воздухом при атмосферном давлении // Журнал физической химии, 2011, Т.85, №10, с.1834-1844.
11. Rubtsov N.M., Kotelkin V.D. Septyarskii B.S., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. Investigation into the combustion of lean hydrogen-air mixtures at atmospheric pressure by means of high-speed cinematography, Mendeleev Communications, 2011, V.21, N5, p. 215-217.
12. B. Lewis, G. Von Elbe, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, P.566.
13. Dahoe A.E. Laminar burning velocities of hydrogen-air mixtures from closed vessel gas explosions, Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2005. V.18. P.152-169.

14. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д., Сеплярский Б.С., Цветков Г.И., Черныш В.И., Исследование особенностей инициированного горения бедных водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении методом скоростной киносъемки, 2011, Химическая физика и мезоскопия, Т.13, №3, с.331-339.
15. G. Backstrom, Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback), GB Publishing (2005), P 324.
16. V. Polezhaev, S. Nikitin, Thermoacoustics and heat transfer in an enclosure induced by a wall heating, 16th International Congress on Sound and Vibration, Kraków, Poland, 5–9 July 2009, p.2-8
17. Rayleigh J.W. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side, Phil. Mag., 1916. V. 32. P. 529-546.
18. Н.М.Рубцов, В.В.Азатын, Д.И.Бакланов, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Влияние химически активных добавок на скорость детонационной волны и пределы детонации в бедных горючим смесях, Теоретические основы химической технологии, 2007, Т.41, №2, 166-175.
19. T.C. Lieuwen. 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. Я.Б. Зельдович, Г.А. Баренблатт, Д.В. Махвиладзе, А.Б. Либрович, 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, Препринт ОИХФ, 1979, 36 С.
25. Nickolai M.Rubtsov, Boris S.Seplyarskii, Kirill Ya.Troshin, Victor I.Chrenysh, Georgii I.Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure, Mendeleev Comm., 2011, Т.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, N10, 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, isooctane 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. И.П.Соловьянова, И.С.Шабунин, Теория волновых процессов. Акустические волны, Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, ISBN 5-321-00398 X, 2004. 142С.
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, pp. 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, pp. 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, pp.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. А.С.Соколик, 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. Н.М.Рубцов, Б.С. Сеплярский, Г.И.Цветков, В.И.Черныш, Влияние паров металлоорганических соединений на процессы воспламенения и горения водорода,

- пропилена и природного газа, Теоретические основы химической технологии, 2009, Т.43, №2, С. 187–193
43. J.H.S. Lee, R. Knystautas and C.K. Chan, Turbulent Flame Propagation in Obstacle-Filled Tubes, in 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1985, P. 1663.
44. C.K. Chan, J.H.S. Lee, I.O. Moen and P. Thibault, 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. C.J.M. Van Wingerden and J.P. Zeeuwen, Investigation of the Explosion-Enhancing Properties of a Pipe-Rack-Like Obstacle Array, Progress in Astronautics and Aeronautics 1986, V.106, P.53.
46. J.C. Cummings, J.R. Torczynski and W.B. Benedick, Flame Acceleration in Mixtures of Hydrogen and Air, Sandia National Laboratory Report, SAND-86-O173, 1987.
47. W. Breitung, C. Chan, S. Dorofeev, A. Eder, B. Gelfand, M. Heitsch, R. Klein, A. Malliakos, E. Shepherd, E. Studer, P. Thibault, 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. Nickolai M. Rubtsov, The Modes of Gaseous Combustion, Springer International Publishing Switzerland 2016, 294 P.
49. Poinso, T. and D. Veynante. Theoretical and Numerical Combustion, 2001, RT Edwards, Flouertown, PA.
50. Zel'dovich, Y.B.: Selected Works. Chemical Physics and Hydrodynamics. Nauka, Moscow, 1980, (in Russian).
51. Laurent Joly P. Chassaing, V. Chapin, J.N. Reinaud, J. Micallef, J. Suarez, L. Bretonnet, J. Fontane, Baroclinic Instabilities, ENSICA - Département de Mécanique des Fluides, Variable Density Turbulent Flows – Villanova i la Geltru – 2003, oatao.univ-toulouse.fr/2366/.
52. S. B. Pope, 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. A. A. Borisov, V. A. Smetanyuk, K. Ya. Troshin, and I.O. Shamshin, 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 V. P. Karpov. Combustion of rotating gas, *Dokl. AN USSR*, 1974, V.216, P.346.
58. Babkin, V. S., A.M. Badalyan, A. V. Borisenko, and V. V. Zamashchikov. 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., B. E. Gelfand, S.A. Tsyganov, S.M. Frolov, and A.N. Polenov. 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. К. Я. Трошин, И. О. Шамшин, В. А. Сметанюк, А. А. Борисов. Самовоспламенение и горение газовых смесей в объёме с вихревым потоком, *Химическая физика*, 2017, Т. 36, № 11, с. 1–12.
62. Borisov, A.A., N.M. Rubtsov, G. I. Skachkov, and K. Ya. Troshin. 2012. Gas-phase spontaneous ignition of hydrocarbons. *Russ. J. Phys. Chem. B*, V.6, P.517.

Глава 4. Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 4D спектроскопии и цветной скоростной киносъёмки

На примере горения стехиометрических смесей н-пентана (C_5H_{12}) с воздухом, разбавленных углекислым газом (CO_2) и аргоном (Ar), при общем атмосферном давлении показано, что при переходе распространения фронта пламени ФП от сферического к распространению в трубе 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 киносъёмки 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 киносъёмка

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 киносъёмки 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 3.

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 решён 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 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 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 $\nabla^2 C$ в полярных координатах имеют форму $c_1 + c_2/r$, где c_1 и c_2 – константы. Эта форма удовлетворяет требованию что T и Y ограничены при $r \rightarrow \infty$. 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 нестабильности пламен, часто проявляющихся в возникновении ячеистых структур при горении [2-5]. Важной особенностью является то, что границы области нестабильности 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 двухмерных возмущений во времени наблюдали после выключения акустического поля. Таким образом, проверить гипотезу

Ландау удалось при наложении внешнего фактора – акустического поля. Этот эксперимент также иллюстрирует взаимосвязь основных факторов, обуславливающих неустойчивость пламен – гидродинамического и акустического [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 увеличиваются медленнее, чем по линейному закону, по которому растет радиус сферы в целом, ФП со временем выглаживается, несмотря на увеличение абсолютной величины амплитуды искривлений; свойства пламени при этом приближаются к свойствам невозмущенного сферического ФП [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 н-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 кинесъемки и оптической 4D спектроскопии исследовано пространственное распространение ФП стехиометрических смесей н-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^3 из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженном съемными крышками и окном из оптического кварца на торце. Здесь на рис. 1а 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.1б 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.

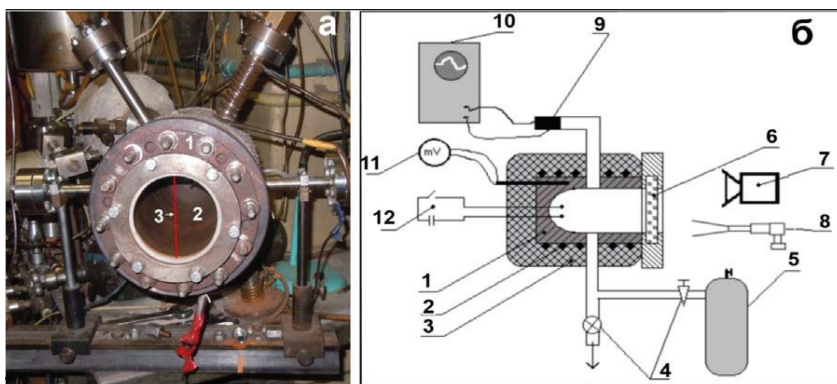


Рис. 1. а – фотография установки для изучения горения: б – блок-схема экспериментальной установки.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. Заранее приготовленную в баллоне горючую смесь заданного состава напускали в реактор до нужного давления и затем проводили инициирование воспламенения искрой (1.5 Дж). Регистрация воспламенения и распространения ФП осуществлялась через оптическое

окно гиперспектрометром и цветной скоростной кинокамерой (рис. 2) Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 с⁻¹). Полученные данные записывали в память компьютера и затем проводили их обработку.

В Главе 2 подробно описана схема эксперимента с использованием гиперспектрометра и скоростной видеосъемки (см. рис.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 регистрирует 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.

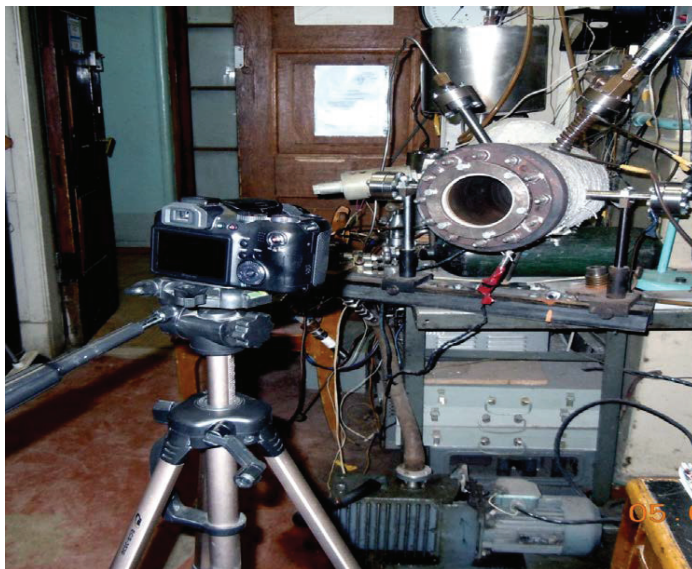


Рис. 2. Расположение скоростной видеокамеры для съемки процесса горения.

Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрометра 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 гиперспектрометром процесса

горения, и в дальнейшем полученные данные сопоставляли. Для измерения использовали гиперспектрометр 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 ($n-C_5H_{12}$), Ag , 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 приготовленными смесями 40% H_2 + воздух + (0 ÷ 1%) CCl_4 и стехиометрическими смесями н-пентана ($n-C_5H_{12}$) с воздухом, разбавленными аргонem (Ag) или углекислым газом (CO_2) при общем атмосферном давлении. Добавки Ag к заранее приготовленной стехиометрической смеси 2.5% C_5H_{12} – 97.5% воздух составляли 15%, CO_2 – 10%, добавки CCl_4 к разбавленной стехиометрической смеси н-пентана с воздухом составляли до 2%.



Рис. 3. Расположение гиперспектрометра ИК-ВИДЗ (1) на поворотном устройстве (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 в настоящей работе была выбрана наиболее наглядная пара “фильм – спектр” для водородо-воздушной смеси. На рис. 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 c^{-1} . Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Горение инициировалось искрой в геометрическом центре реактора. На рис. 5-7 представлены кадры скоростной киносъемки с частотой кадров 600 c^{-1} распространения ФП смесей н-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. 4, кадр 31; рис.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. 6).

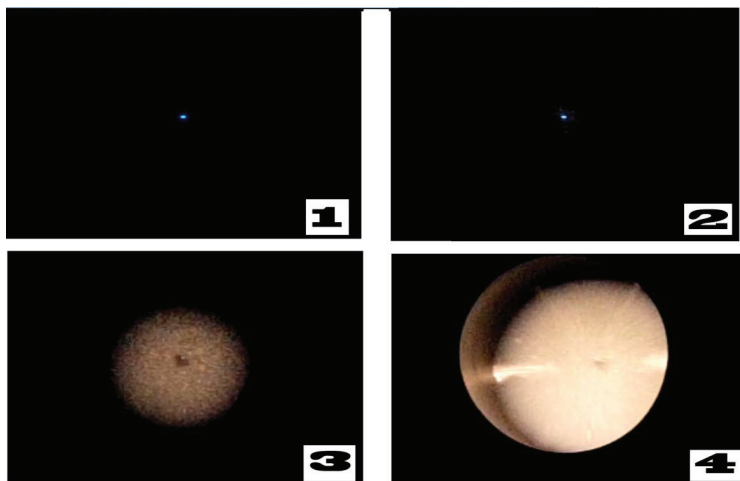


Рис. 4. Результат покадровой обработки киносъемки инициированного воспламенения смеси 40% H_2 с воздухом и добавкой 1% CCl_4 .

Видно, что ФП деформируется вблизи отверстий газоподводящих магистралей (рис. 5, кадр 31; рис.7, кадр 50).

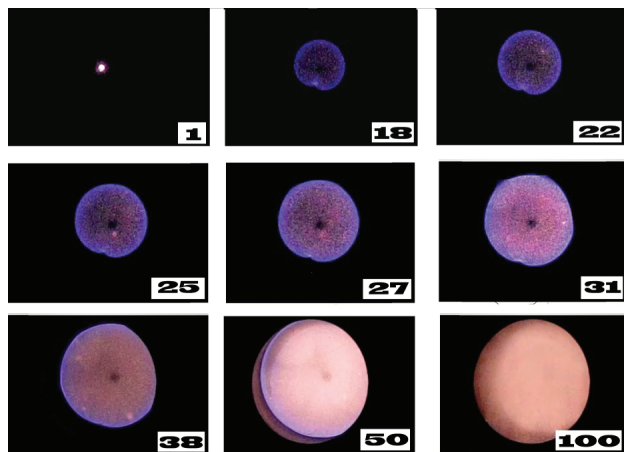


Рис.5. Результат покадровой обработки киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом и 10% CO₂ .

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. 6). При переходе к режиму горения в цилиндре в разбавленных Ar или CO₂ + CCl₄ смесях на поверхности ФП возникают возмущения в виде ячеек.

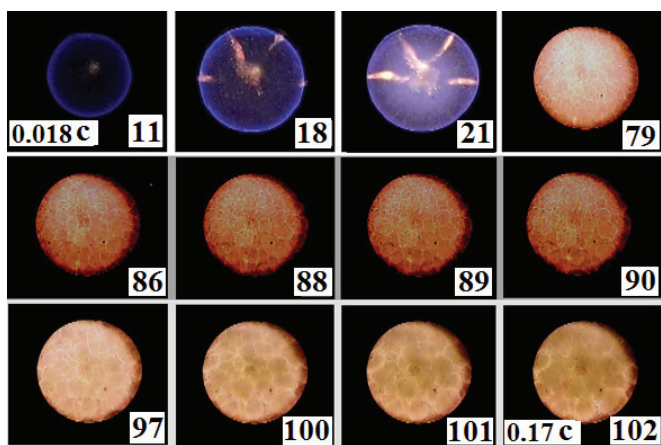


Рис. 6. Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени для смеси 80%(C₅H₁₂+O₂)_{стех} + 20% Ar.

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. 6 и 7, выражается в образовании ячеистых структур на фронте пламени. Образование ячеек характерно для определенной степени разбавления инертной добавкой: в быстрогорящих (не разбавленных инертным газом) смесях ячейки не регистрируются. В пламенах горючих смесей, разбавленных аргоном, ячеистые структуры располагаются неподвижно в пространстве, при этом размер ячеек слабо растет (рис.6).

С увеличением степени разбавления стехиометрической смеси и использовании углекислого газа и CCl_4 вместо аргона в качестве разбавителя ячеистые 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. 7).

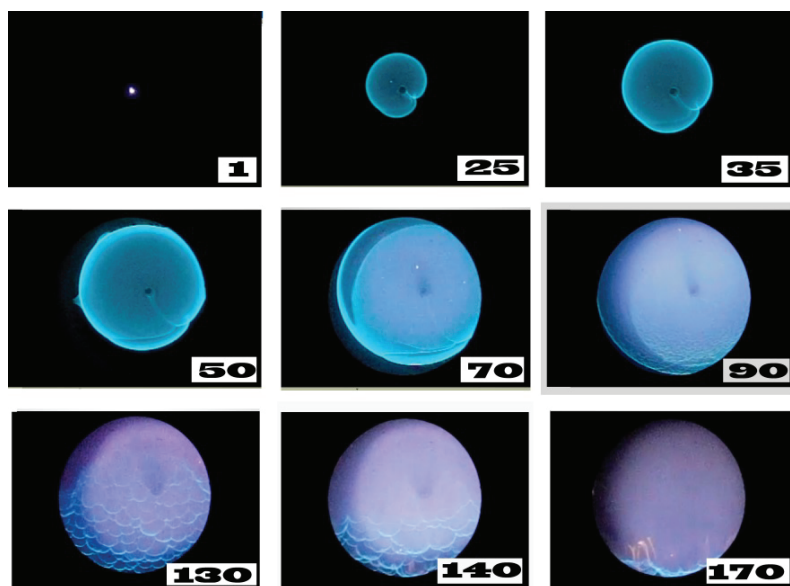


Рис. 7. Результат покадровой обработки киносъемки процесса распространения сферического фронта пламени стехиометрической смеси пентана с воздухом +10% CO_2 + 1% CCl_4 .

Проведем качественное рассмотрение распространения пламени в двухмерном канале на примере плоской задачи в проекции "вид сбоку" с целью сопоставления результатов качественного расчета с опытными закономерностями и установления дальнейших направлений модификации расчёта. При этом будут рассмотрены как взаимодействие ФП с торцевой стенкой реактора, так и переход ФП круговой формы к распространению в плоском канале при инициировании точечным источником. Как указано выше и, как известно из литературы [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 силой.* Действительно, подавляющее большинство констант скоростей и их температурных коэффициентов недостаточно точны, чтобы на основании расчетов с такими погрешностями делать достоверные выводы. Обычно величина погрешности экспериментального определения констант скоростей составляет от 50% до двух порядков – и это в случае экспериментального определения. С другой стороны, остается нерешенным вопрос о полноте используемого кинетического механизма, т.е. не упущена ли какая-либо важная реакция, влияющая на параметры воспламенения и горения.

Более того, поскольку 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 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 её 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 .

$$\begin{aligned} \rho T &= P \\ \rho_t + (\rho u)_x + (\rho v)_y + (\rho w)_z &= 0 \\ \rho(v_t + u u_x + v v_y + w w_z) + P_x / \gamma M^2 &= 1/Fr + Sc(\nabla^2 u + 1/3 K_x) \\ \rho(u_t + u v_x + v v_y + w w_z) + P_y / \gamma M^2 &= 1/Fr + Sc(\nabla^2 v + 1/3 K_y) \\ \rho(w_t + u w_x + v w_y + w w_z) + P_z / \gamma M^2 &= 1/Fr + Sc(\nabla^2 w + 1/3 K_z) \\ \rho [T_t + u T_x + v T_y + w T_z] - (\gamma-1)/\gamma P_t - (\gamma-1)M^2 [P_t + u P_x + v P_y + w P_z] &= \nabla^2 T + \beta_1 W \\ \rho [C_t + v C_y + u C_x + w C_z] &= \nabla^2 C - \beta W \\ W &= (1-C) \exp(\zeta - \zeta/T), \end{aligned} \quad (I)$$

где $K = u_x + v_y + w_z$, - член, учитывающий вязкую диссипацию, σ^2 - трехмерный оператор Лапласа. $P(x, y, t) = P_0(t) + \gamma M^2 p_2(x, y, t) + O(M^3)$, $P_0(t)$ – статическое давление, которое рассчитывается на основе законов сохранения [17], $p_2(x, y, t)$ – динамическое давление, Здесь (u, v, w) – компоненты скорости в направлениях (x, y, z) соответственно; ρ - плотность; T – температура. Химическая реакция представлена одностадийной реакцией Аррениуса первого порядка; P - давление, C – концентрация реагирующего вещества, $1-C$ - степень превращения, ζ - безразмерный коэффициент, имеющий смысл E/R , где E - энергия активации, R - газовая постоянная. Безразмерный параметр – критерий Шмидта $Sc = \nu/D$, D – коэффициент диффузии, ν – кинематическая вязкость, γ - отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме; β_1 характеризует выделение тепла на единицу концентрации C , β - кинетический коэффициент, пропорциональный второму числу Дамкёлера [19]. Плотность, температура, давление и концентрация обезразмерены с использованием начальных значений $\rho_0 = 0.001$ г/см³ [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 $Pr = \rho_0 C_p \nu / \lambda$, λ - коэффициент теплопроводности и C_p – теплоемкость при постоянном давлении. Масштабы длины и скорости определены как $l_d^2 = D t_d$, и $U_d = l_d / t_d$, соответственно. Тогда число Рейнольдса с учетом выбора l_d и U_d имеет вид $Re = l_d U_d / \nu = 1 / Sc$. Число Фруда $Fr = U_d^2 / g l_d$, 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 $P = P_0$ приводит к появлению фактора $1/M^2$ в члене $grad p$ в уравнении импульса [16, 17, 20].

Будем рассматривать двухмерную задачу и исключим координату z :

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

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

$$\rho(u_t + v v_y + u v_x) + P_y / \gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 v + 1/3 K_y) \quad (в)$$

$$\rho(v_t + v u_y + u u_x) + P_x / \gamma M^2 = 1/Fr + Sc(\nabla^2 u + 1/3 K_x) \quad (г) \quad (II)$$

$$\rho [T_t + v T_y + u T_x] - (\gamma - 1) / \gamma P_t - (\gamma - 1) M^2 [P_t + u P_x + v P_y] = \nabla^2 T + \beta_t W \quad (д)$$

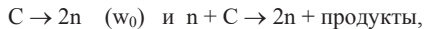
$$\rho [C_t + v C_y + u C_x] = \nabla^2 C - \beta W \quad (е)$$

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

$$P_{tt} - 1/M^2 \nabla^2 P = q(C_p - 1) \beta_t W_t \quad (з)$$

где $\nabla^2 = (\)_{yy} + (\)_{xx}$ двумерный лапласиан, $K = v_y + u_x$, $P_{tt} = D^2 P / Dt^2$, $D(\) / 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 (е) и (ж) системы (II) заменяли на следующие уравнения:

$$\rho [C_t + v C_y + u C_x] = \nabla^2 C - \beta n W$$

$$\rho [n_t + v n_y + u n_x] = \nabla^2 n + 2\beta n W$$

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

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

Поскольку последнее уравнение (з) системы (II), описывающее волновые процессы в движущейся неоднородной среде с внутренними источниками тепла, получают с использованием уравнения неразрывности и уравнения сохранения количества движения ($q = l_d^2 / (U_d^4 \rho_0)$ – параметр, возникающий при приведении системы уравнений к безразмерному виду и в последующем качественном расчете положенный равным единице), то система (II) переопределена. Для того, чтобы количество уравнений соответствовало количеству неизвестных, из системы (II) при дальнейшем анализе исключили уравнение первого порядка (б). Использование уравнения (з) обеспечивало существенное ускорение расчетов, проведенных в настоящем параграфе, в рамках использованного в настоящей работе программного пакета.

Решение этой задачи осуществляли методом конечных элементов с помощью пакета программ (FlexPDE 6.08, A Flexible Solution System for Partial Differential equations, 1996-2008 PDE Solutions Inc. [23]). Систему уравнений (II) решали в квадратной области. На левой границе ступенькой задавали условие инициирования $T=10$ (начальная безразмерная температура $T=1$) (рис.8). На границах области задавали $dC/dx=0$, $dC/dy=0$, $n=0$ и условие конвективного теплообмена $dT/dt=(T-T_0)$, $u=0$, $v=0$, $dp/dx=0$, $dp/dy=0$. На рис. 8 приведены результаты качественного расчёта взаимодействия ФП в плоском канале с торцевой стенкой с целью установления влияния силы тяжести на эволюцию ячеистых структур и сравнения полученных качественных результатов с экспериментом. 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 инициирование, а инициирование участком противоположного торца.

Из рис. 8 видно, что после инициирования 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.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.7).

Из рис. 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.6).

При анализе кинетики горения, задаваемой цепным механизмом, результаты расчета те же, что и приведенные на рис.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.

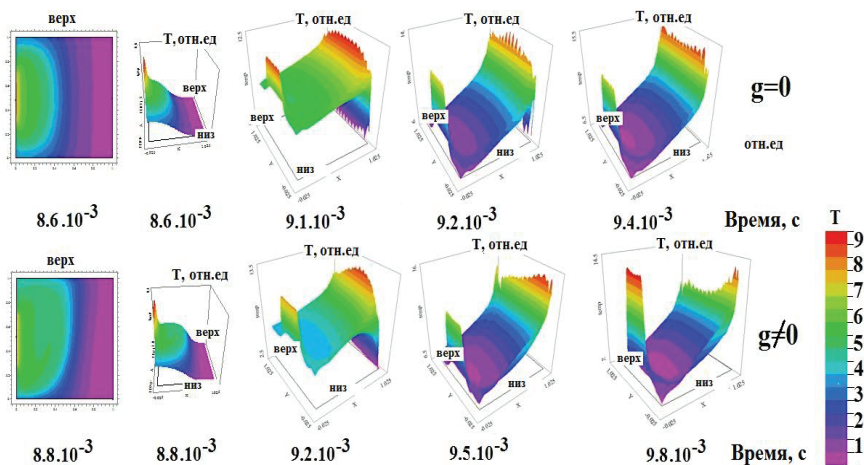


Рис. 8. Рассчитанные зависимости двухмерного температурного поля от времени при распространении фронта пламени к стенке канала.

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% CCl₄, стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO₂, стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO₂ + 1% CCl₄ представлены на рис.9 а-в.

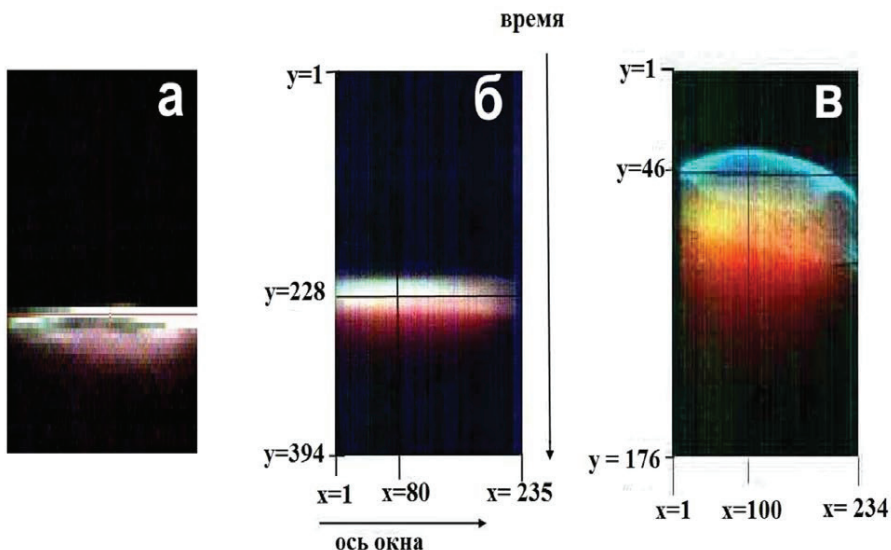


Рис. 9. Гиперспектральные кубы: а) горение 40% водорода в воздухе, б) горение стехиометрической смеси н-пентана с воздухом и 10% CO₂, в) горение стехиометрической смеси н-пентана с воздухом, 10% CO₂ и 1% CCl₄.

На рис. 9 а-в ось x соответствует красной линии на рис. 1, а ось y соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия y соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с).

Оптические спектры горения смеси 40% H_2 + воздух + 1% CCl_4 , зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (линия 3, рис.1), приведены на рис. 10. Отметим, 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]. Обращают на себя внимание особенности 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.

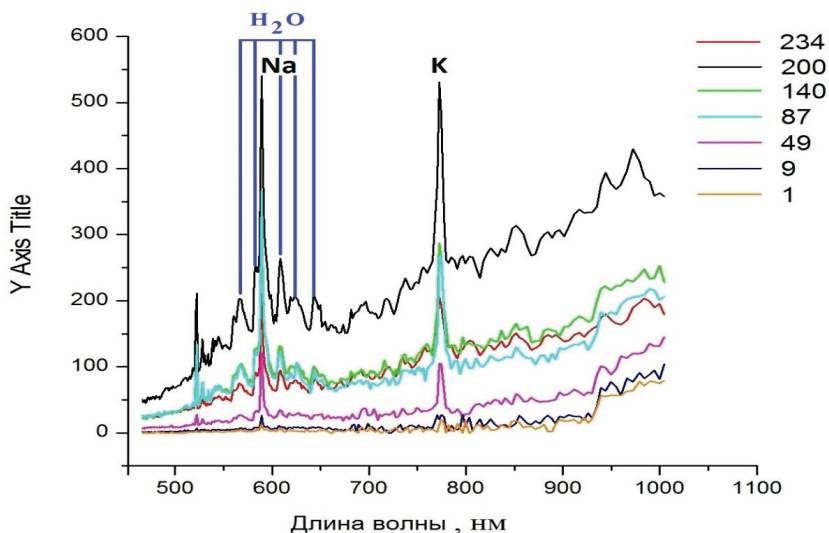


Рис. 10. Спектр горения смеси 40% водород + воздух + 1% CCl_4 , давление 1 атм вдоль красной линии $y=15$ (рис. 1а).

Из рис. 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 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 киносъёмки, приведенных на рис. 4.

Полосы в области 600 нм наблюдали также в водородном пламени в [25]. Ниже приведена таблица 4 из работы [25], в которой проведено отнесение полос рис. 10 к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода.

Таблица

Сравнение излучательных полос пламени водорода с полосами воды.

I			II			III	
Квант по R. Меcke		Квантовые числа	Излучательная полоса пламени		Разница	Полоса поглощения водяного пара	
No.	ν	$\nu_{\sigma}, \nu_{\pi}, \nu_{\delta}$	No.	ν, cm^{-1}	$\Delta \nu, \text{cm}^{-1}$	No.	ν, 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

На рис. 11 приведён спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO₂. 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 (C₂, CH) обусловлено тем, что интенсивность “горячих” линий атомов велика по сравнению с интенсивностью излучательных полос промежуточных частиц C₂ и CH. Уменьшение скорости реакции путем введения активной химической добавки (в данной работе CCl₄) должно позволить регистрацию эмиссии частиц C₂ и CH, что будет продемонстрировано ниже.

При анализе гиперспектрального куба для спектра горения этой горючей смеси (рис. 9б) было также установлено, что в выбранный момент времени регистрируется только один ФП, при этом интенсивности всех спектральных линий (рис. 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_2 , что видно и из кадров скоростной киносъёмки, приведенных на рис. 5.

Выше было показано, что горение стехиометрических смесей пентана с воздухом при разбавлении аргоном и CO_2 при переходе к горению в цилиндрической трубе становится неустойчивым и приобретает ячеистый характер.

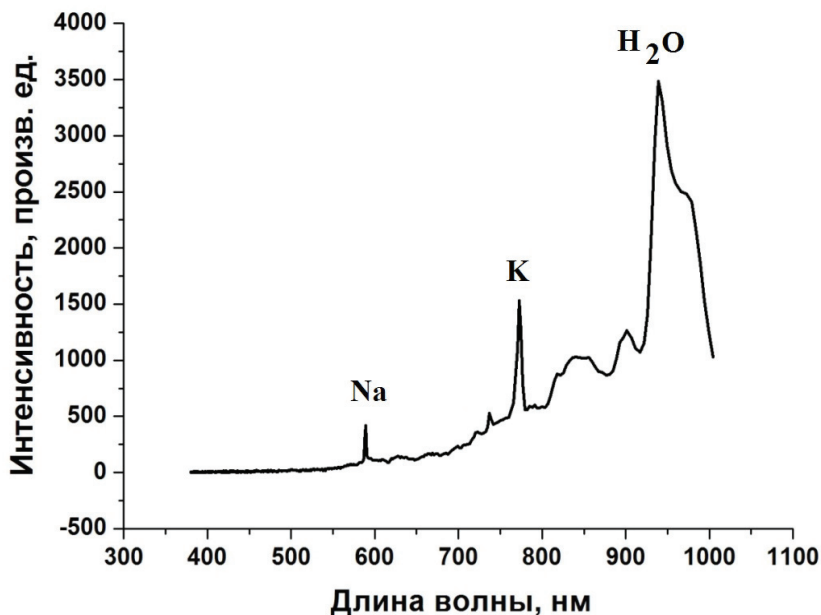


Рис. 11. Спектр горения смеси пентана с воздухом +10% CO_2 , давление 1 атм (точка $x=105$, $y=228$).

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

На рис. 12а приведён типичный кадр, характеризующий ячеистое горение стехиометрической смеси пентана с воздухом с добавками 10% CO_2 и 1% CCl_4 при общем давлении 1 атм.

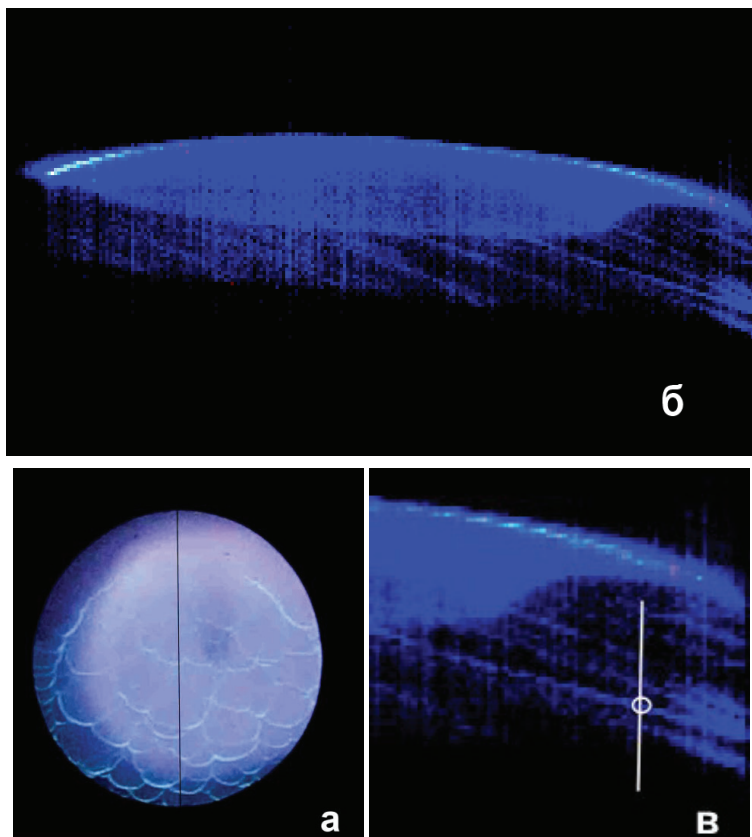


Рис. 12. а) Видеокادر ячеистого горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO_2 + 1% CCl_4 давление 1 атм, б) Гиперспектральное изображение (гиперкуб) в псевдоцвете В (Blue), в) выделенный фрагмент рис. 12б.

На рис. 12б приведен гиперспектральный куб для этого изображения вдоль вертикальной оси в голубой области В, и на рис. 12в фрагмент этого куба, на котором указана точка анализа спектра. На рис. 12б и 12в хорошо видны полосы, связанные с границами ячеек, образуемые вследствие перемещения во времени этих границ.

На рис. 13 приведён спектр пламени, зарегистрированный в указанной на рис. 12в точке на границе одной из ячеек. Поскольку в смеси присутствует ингибирующая добавка 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.

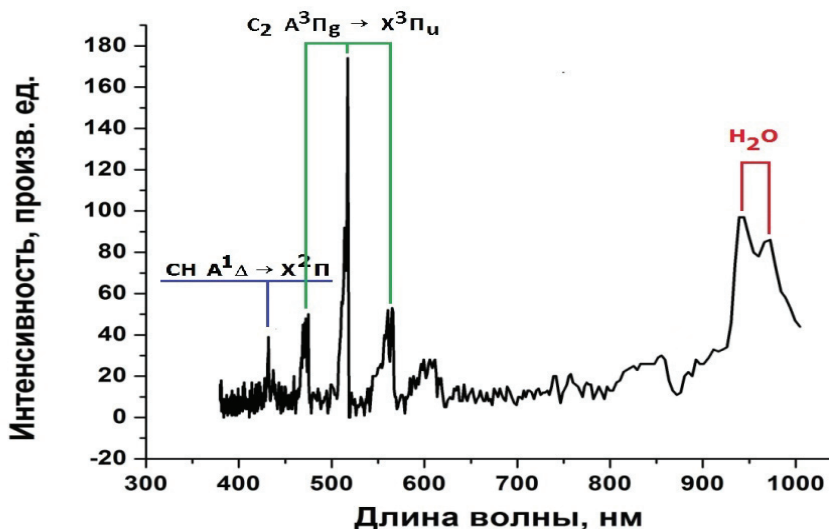


Рис. 13. Спектр горения смеси пентана с воздухом +10% CO₂ + 1% CCl₄ давление 1 атм (точка $x=15$, $y=46$).

Этот спектр согласуется с литературными данными [5] и содержит полосы CH ($A^1_\Delta - X^2\Pi$) в области 431 нм, C₂ ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) (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 CH и C₂ 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 C₂ и H₂O 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 C₂ 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. 14 приведена развёртка по координате спектров излучения стехиометрической смеси пентана с воздухом, разбавленной 10% CO₂ с присутствием 1% CCl₄ вдоль оси окна (вдоль вертикальной линии рис. 12 в) сверху вниз.

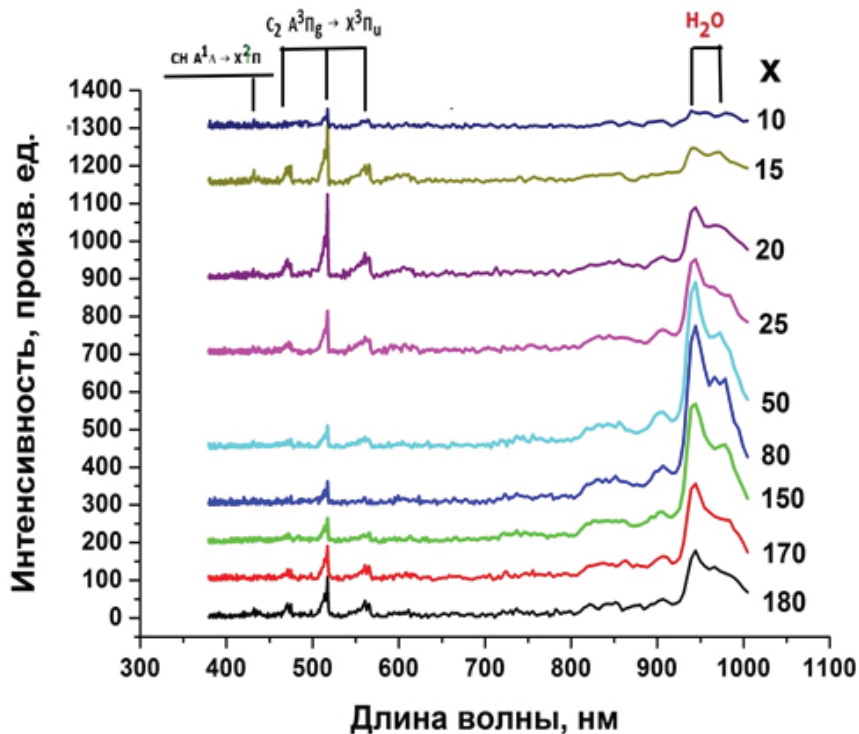


Рис. 14. Спектры горения смеси пентана с воздухом +10% CO_2 + 1% CCl_4 давление 1 атм вдоль оси окна (вдоль вертикальной линии рис. 12в) $y=46$ ($t=9$ мс)

Из рис. 14 видно, что вдоль оси окна интенсивности спектральных полос изменяются не симбатно: в то время как относительная интенсивность полос C_2 имеет максимум при $x=20$ и $x=180$ (где x – координата, показанная на рис. 9), интенсивность полос H_2O 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 удаётся регистрировать ячейки горения, как это было сделано методом скоростной киносъёмки (рис.7, 12 а). Во-вторых, то, что интенсивность полос C_2 имеет максимум при тех же значениях ($x=20$, $x=180$), при которых интенсивность полос H_2O минимальна, означает, что при этих значениях x излучение происходит в основном из зоны фронта пламени. При значениях x , при которых соотношение интенсивностей полос C_2 и H_2O 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. 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 4

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 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 пламён важны при решении вопросов взрывобезопасности для объемов сложной геометрии.

Литература к Главе 4

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. F.A. Williams, J.F. Gracar, A hypothetical burning-velocity formula for very lean hydrogen-air mixtures, *Proc. of the Combustion Institute*. 2009. V. 32. №1. P.1351 -1360.
4. Я.Б. Зельдович, Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика, п/р ак. Ю.А. Харитона, М.; Изд-во "Наука", 1984, 379 С.
5. B. Lewis, G. Von Elbe, *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.), Academic Press, London, U.K., 2001, pp. 35-82
11. Clanet, C., Searby, G., (1998), First experimental study of the Darrieus-Landau instability. *Phys. Rev. Lett.*, 27, 3867-3870.
12. Я.Б. Зельдович, Г.А. Баренблатт, Д.В. Махвиладзе, А.Б. Либрович, 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

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. F. Nicoud, 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*. 2nd Ed., The Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, Ca., 450 P.
19. V.Akkerman, V.Bychkov, A.Petchenko, L.-E. Eriksson, Flame oscillations in tubes with nonslip at the walls, Combustion and Flame, 2006, V.145. P.675-687.
20. A.Majda, Compressible fluid flow and systems of conservation laws in several space variables, Applied Mathematical Sciences, vol. 53, Springer-Verlag, New York, 1984.
21. Д.И. Абугов, В.М. Бобылев, Теория и расчет ракетных двигателей твердого топлива, М.: Машиностроение, 1987, 271С.
22. Clavin, P. Premixed combustion and gasdynamics. Ann. Rev. Fluid Mech. 1994, 26, 321-352.
23. G. Backstrom, Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback), GB Publishing (2005), 324 P.
24. Pierser, R., Gaydon, A., The identification of molecular spectra, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 p.
25. T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. The Review of Physical Chemistry of Japan Vol. 13f, No. 2 (1939), P. 96-107.
26. L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner etc , "The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database," Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 130, 4-50 (2013).
27. P.-F. Coheur, P.F. Bernath, M. Carleer and R. Colin, 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 5. Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H₂ – воздух в присутствии металлической платины

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 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 ± 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 H₂ 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 к настоящему времени имеется довольно много “белых пятен”.

Данная Глава посвящена обнаружению и установлению причин неустойчивости пространственного распространения смеси 40% H_2 - воздух в присутствии платиновой фольги или проволоки с использованием скоростной цветной киносъёмки, рутинной оптической и 4D спектроскопии, а также установлению температурной зависимости времен задержки воспламенения указанной смеси в нагретом реакторе при 1 атм в статической установке быстрого перепуска.

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовали две установки. В первой установке (установка 1) для регистрации излучения использовались гиперспектрометры и скоростная цветная фотокамера. Наличие гиперспектрометра позволило проводить 4D измерения (напомним, что регистрируются 1-время, 2-длина волны, 3-интенсивность спектра на данной длине волны, 4-координата излучающего фрагмента источника света). На этой установке были проведены эксперименты по анализу оптических спектров ячеистого горения водорода над платиновой поверхностью.

На второй установке (установка 2) для традиционной регистрации излучения использовался спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией с последующей записью спектра видеокамерой SONY DCR-SR200E, чувствительной в интервале длин волн 420–900 нм, который затем обрабатывали с помощью программы Nesperus 3.0. На этой установке

проводились эксперименты по установлению природы излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой в процессах горения.

Установка 1 (рис. 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 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. 2б показана линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. Синим кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор. Прогреваемый реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и снабжен тангенциальным газовым входом (отмечен синим кругом на рис. 2 а, б), разборными крышками и оптическим кварцевым окном. В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (рис. 2), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

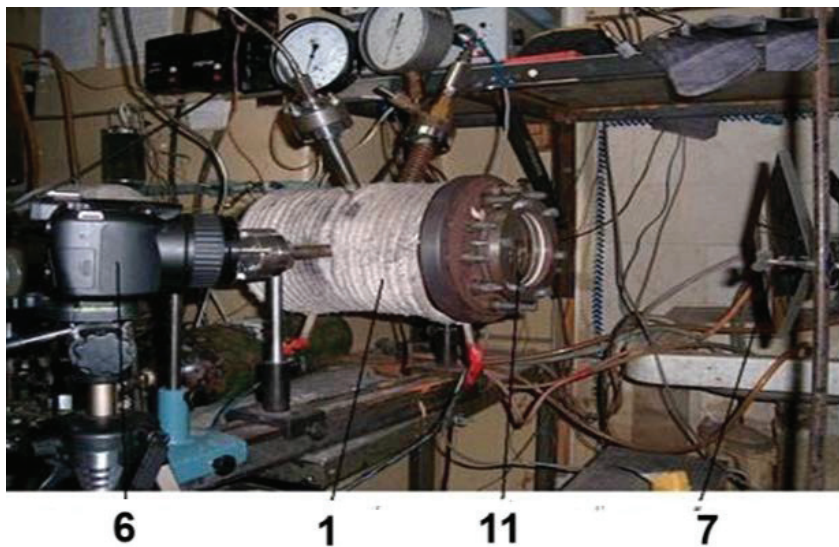


Рис. 1. Фотография экспериментальной установки 1.

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 температурного распределения [8]. Как уже упоминалось, для предотвращения циркуляции газа в реактор вводили алюминиевое кольцо перпендикулярно к потоку газа.

Отметим, что прямые измерения динамики изменения температуры в центре реактора с помощью тонких термопар были выполнены при подобных условиях в [8]. В этой работе было экспериментально показано, что время нагревания газовой смеси не превышало 0.3 с, причём формула, учитывающая только конвективный прогрев газовой смеси, даёт значение времени прогрева порядка нескольких десятков секунд [9].

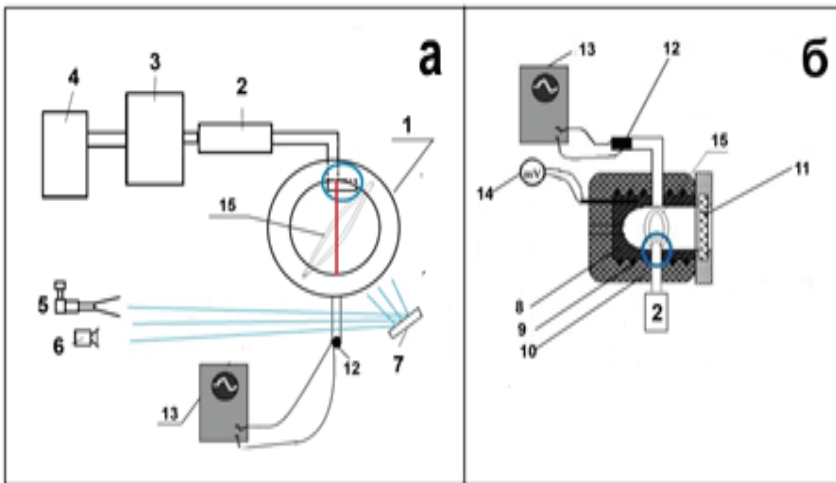


Рис. 2. Установка 2, а) – схема экспериментальной установки; б) - схема реактора.

В настоящей работе давление в процессе напуска и горения регистрировали с помощью тензорезистивного датчика 'Карат-ДИ', сигнал с которого подавали через АЦП на компьютер. В момент открытия электромагнитного клапана включался светодиод, излучение которого регистрировали кинокамерой. Этот момент принимался за начало отсчета периода задержки воспламенения, что позволяло независимо от измерений

давления определять его длительность из последовательности кадров для каждого отдельного воспламенения. Скорости пламени определяли по изменению видимого радиуса сферического пламени, из которого рассчитывали видимую скорость V_v . Величину степени расширения продуктов горения ε_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 12×6 см² 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 объёме – образцовым манометром. Газы (водород, кислород, метан) использовали марки “хч”, чистота Pt составляла 99.99%.

Регистрацию процесса горения осуществляли спектрометром СТЭ-1, снабжённым цветной видеокамерой SONY DCR_SR200E, или 4D-спектрометром (гиперспектрометром) через оптическое окно в одной из съёмных крышек (рис. 1). Опыты по скоростной киносъёмке были выполнены с газовыми смесями 40% H₂ + 60% воздух в интервале 270 – 350 °С без циркуляции газа. В данной работе проводили одновременно как видеосъёмку горения цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 - 1200 с⁻¹) через окно из оптического кварца (полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку), так и регистрацию гиперспектрометром процесса горения (рис 2а), 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, приведён на рис. 3, а конструкция (одинаковая для обоих приборов) представлена в Главе 2.

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

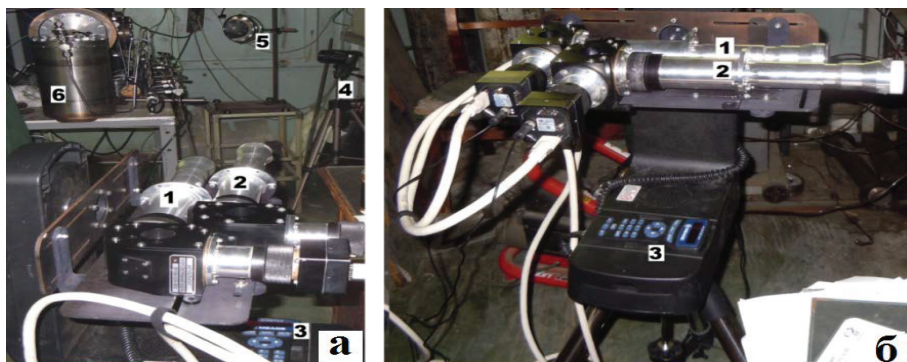


Рис. 3. Расположение гиперспектрометров для изучения пламён: а) - гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 2 - гиперспектрометр ВИД-ИКЗ (модифицированный), 3 – поворотное устройство, 4 – видеокамера Casio Exilim F1 Pro на штативе, 5 – поворотное зеркало с изображением оптического окна реактора, 6 – перепускной объём; б) - блок гиперспектрометров на поворотном устройстве.

Для сравнения гиперспектрометров приведем RGB гиперспектральные изображения, регистрируемые этими приборами при горении смеси 40% H_2 – воздух ($T_0=320$ °С, $P_0=1$ атм, инициируемом Pt проволокой (рис. 4).

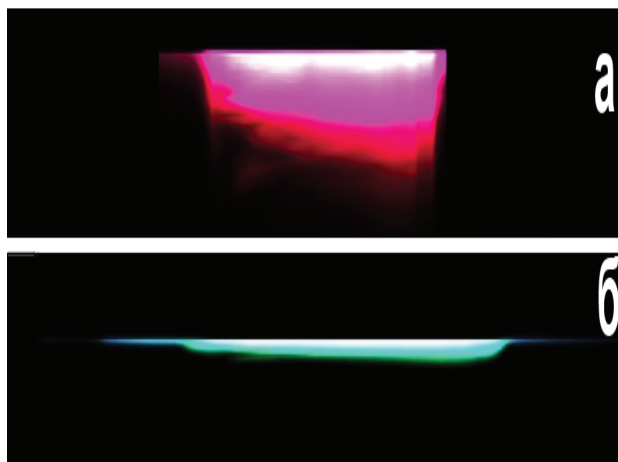


Рис. 4. Сравнение RGB гиперспектральных изображений, получаемых разными гиперспектрометрами: а- модифицированный ВИД-ИКЗ; б – гиперспектрометр ВИД-ИКЗ.

Для демонстрации возможностей гиперспектрометра ВИД-ИКЗ приведем зависимости интенсивности спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой, от длины волны для разных точек (рис. 5) от положения на линии регистрации (красная линия на рис. 2а) и от времени (рис. 6).

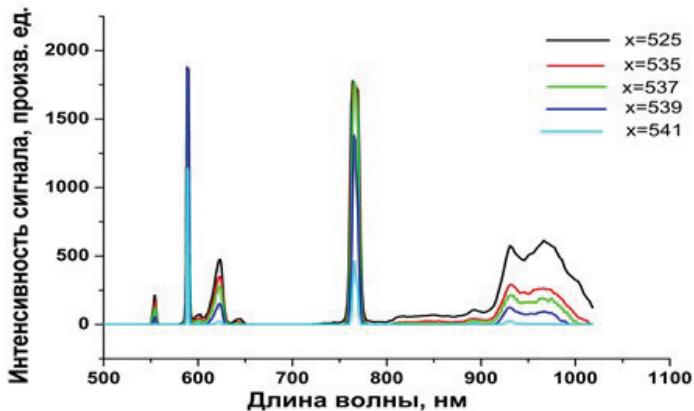


Рис. 5. Зависимость эмиссионных спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой, от положения на красной линии. Начальная температура $T_0 = 320$ °C, $P_0 = 1$ атм.

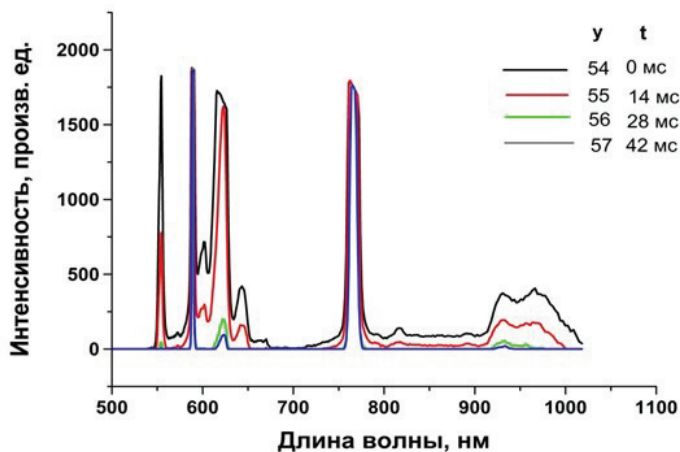


Рис. 6. Зависимость от времени спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой. $T_0 = 320$ °C, $P_0 = 1$ атм.

Как указано выше, поскольку зависимость от времени для изучаемых процессов горения достаточно плавная, а спектральное разрешение гиперспектрометра ВИД-ИКЗ в два раза лучше, чем у модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, то эксперименты по изучению горения смеси 40% H_2 – воздух, 320 °С, 1 атм, инициированного Pt, проводились гиперспектрометром ВИД-ИКЗ. Для установления некоторых пространственных особенностей на гиперкубе использовали модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИКЗ.

Для диагностики пылевых структур частицы, испускаемые платиновой проволокой при её нагревании в атмосферном воздухе, освещали плоским лазерным пучком (“лазерный нож”), величина перетяжки которого составляла не более 200 мкм.

Для визуализации твёрдых частиц использовали полупроводниковый лазер $\lambda = 532$ нм. Схема и фотографии установки 2 приведены на рис. 7. Здесь: 1- реактор из нержавеющей стали длиной 15 и диаметром 13 см, снабжённый оптическим окном 8, 2 - поворотное зеркало, 3 - коллиматор с держателем, 4 - спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией, 5 - входная щель спектрометра, 6 - видеокамера SONY DCR_SR200E, 7 - выходное окно спектрометра.

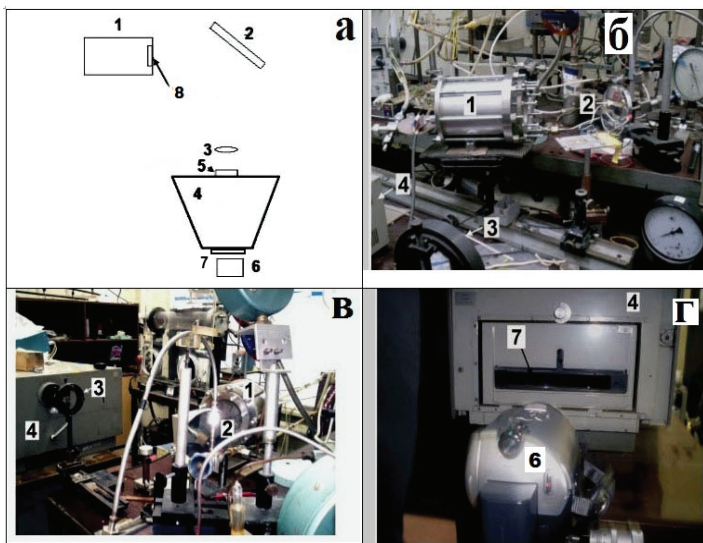


Рис. 7. Установка для регистрации спектров излучения методом оптической спектроскопии. а) - блок-схема установки; б-г) - фотографии узлов установки.

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 $\sim 170^0$ меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Обратим внимание на то, что переход через критическое условие воспламенения сопровождается существенным ростом периода задержки воспламенения τ только над каталитической поверхностью Pt; при воспламенении над нержавеющей сталью τ не превышает 0.5 с и изменяется резко в очень узком температурном интервале ~ 1 градус. Периоды задержки в 40% водородо-воздушной смеси достигают десятков секунд как при температуре меньше чем 260^0C , 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. 8 приведены последовательности видеоизображений развития воспламенения смеси 40% водорода с воздухом для различных условий инициирования.

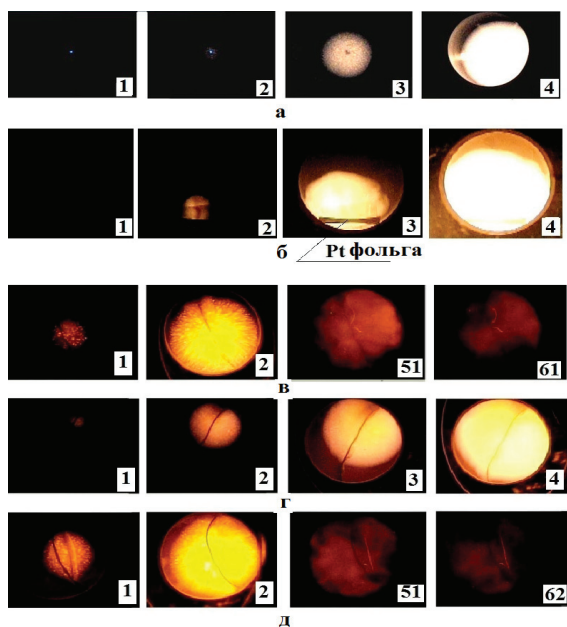


Рис. 8. Последовательности видеоизображений пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру видео изображения:

(а) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 °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. Её ясно видно на кадрах 1, 61. Из этих кадров также видно, что Pt проволока раскаляется перед взрывом и после него из-за каталитических реакций на поверхности Pt;

(г) воспламенение смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% CO_2 при температуре стенок реактора 320 °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.

Как видно из рис. 8а, гладкое однородное пламя наблюдается при восплавлении, инициированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок реактора, в случае поверхности нержавеющей стали. Как показано на рис. 8б, если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден. Однако в присутствии Pt проволоки (рис. 8в) 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. 8г), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на ячеистый режим горения (рис. 8д).

На рис. 9 представлены результаты качественной оценки скоростей пламен по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнению, приведённому в экспериментальной части. Из рис. 9 видно, что при искровом инициировании в разбавленной углекислым газом смеси постоянная скорость пламени достигается через определенный промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [16, 17]. Однако в присутствии платинового катализатора, как видно из рис. 9, постоянная скорость пламени (в пределах ошибки эксперимента) достигается практически сразу, т.е. каталитическое действие платины приводит к резкому сокращению времени формирования устойчивого ФП. Кроме того, из этого рисунка видно, что нормальная скорость пламени в присутствии каталитической поверхности заметно выше (≈ 2.6 м/с), чем в условиях, исключающих действие катализатора (при инициировании искровым разрядом ≈ 1.9 м/с, в присутствии 15% $CO_2 \approx 1.8$ 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.

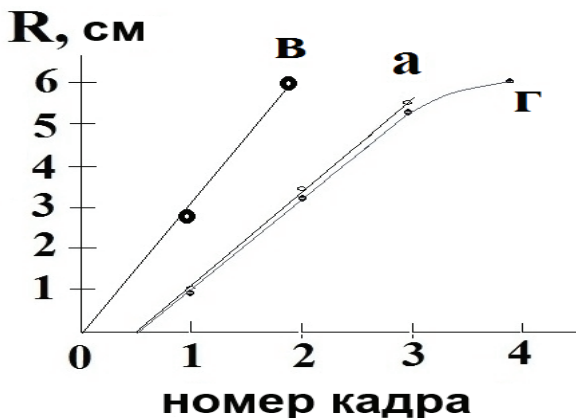


Рис. 9. Динамика увеличения радиуса R фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных рис. 8: опыты а; в; г. $P_0 = 1$ атм, 600 кадров/с.

Обратимся к фактам, известным из литературы. В работе [2] рассмотрены некоторые экспериментальные факты, относящиеся к реакции между платиной (наиболее эффективный катализатор горения водорода и углеводородов) и кислородом при температурах до точки плавления платины. В [2] было установлено, что тонкая пленка термически нестабильного твёрдого оксида платины (более вероятно, диоксида платины PtO_2 , или PtO [3]) образуется в воздухе или кислороде при комнатной температуре [4] на поверхностях Pt проволоки или тонкой фольги и, с повышением температуры до приблизительно $500\text{ }^{\circ}C$, утолщается, но при превышении этой температуры разлагается с образованием металла [5]. Поэтому потеря веса платины в среде, содержащей кислород, при повышенных температурах ($470\text{--}540\text{ }^{\circ}C$) объясняется образованием летучих оксидов платины с последующим осаждением платины на более холодных поверхностях в результате разложения оксидов. Это показано на иллюстрации (Fig.1), приведенной в [2]. На ней представлен платиносодержащий слой на футеровочном кирпиче CS реактора, извлечённого 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 °С. 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, α - коэффициент температуропроводности). Такая нестабильность приводит, например, к ячеистому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород - кислородных смесях. В данной же работе обнаружен и исследуется ячеистый режим, не связанный с термодиффузионной неустойчивостью.

Приведенные экспериментальные данные находятся в согласии с опытным фактом [2,4,5], указывающим на то, что оксидный слой на массивном образце Pt с меньшим отношением поверхности к объёму является более тонким, чем на Pt проволоке, для которой величина отношения поверхности к объёму, очевидно, больше, и поэтому, количество частиц Pt в объеме при нагреве массивного образца недостаточно велико, чтобы влиять на структуру фронта пламени.

Для более наглядной иллюстрации сказанному выше в следующей серии опытов исследовали поведение нагретой платиновой проволоки в окислительной атмосфере (воздухе) в различных условиях (рис. 10). На рис. 10а приведены результаты по визуализации процесса нагревания Pt проволоки током 2А. С этой целью проволоку подсвечивали вертикальным плоским “лазерным ножом” (см. экспериментальную часть). Из рис. 10а видно, что при нагревании с платиновой проволоки испаряются ультрадисперсные частицы, представляющие собой согласно литературным данным [2-5] оксид платины.

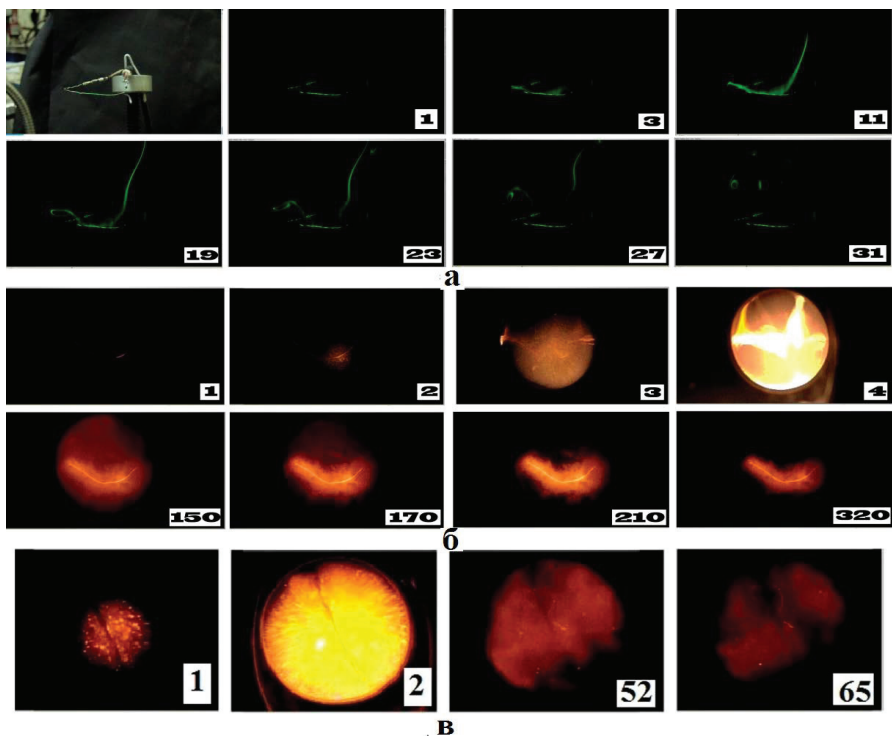


Рис. 10. Поведение нагретой платиновой проволоки в различных условиях:

а) нагревание Pt проволоки (ток 2А). Проволока подсвечена вертикальным плоским “лазерным ножом”. 60 кадров/с;

б) инициированное нагретой Pt проволокой воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 °С ;

в) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 °С в присутствии Pt проволоки.

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 объёму реактора.

В “холодном” реакторе (рис. 10б), т.е. при инициировании воспламенения смеси 40% H_2 + 60% воздух нагреванием Pt проволоки при температуре стенок реактора 200 °С , 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 условиях ячеистый режим горения практически не проявляется в той мере как в нагретом реакторе (сравни рис. 10б и рис.10в).

Вопрос о механизме участия ультрадисперсных частиц Pt в горении, а также об установлении особенностей горения водорода в присутствии платины, решался экспериментально с использованием 4D спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства на установке 1, а также рутинной оптической спектроскопии на установке 2. RGB гиперспектральных изображений исследованных горючих смесей: 40% водород + воздух при иницировании искровым разрядом [15], 40% водород + воздух при иницировании платиновой проволокой представлены на рис. 11 а, б.

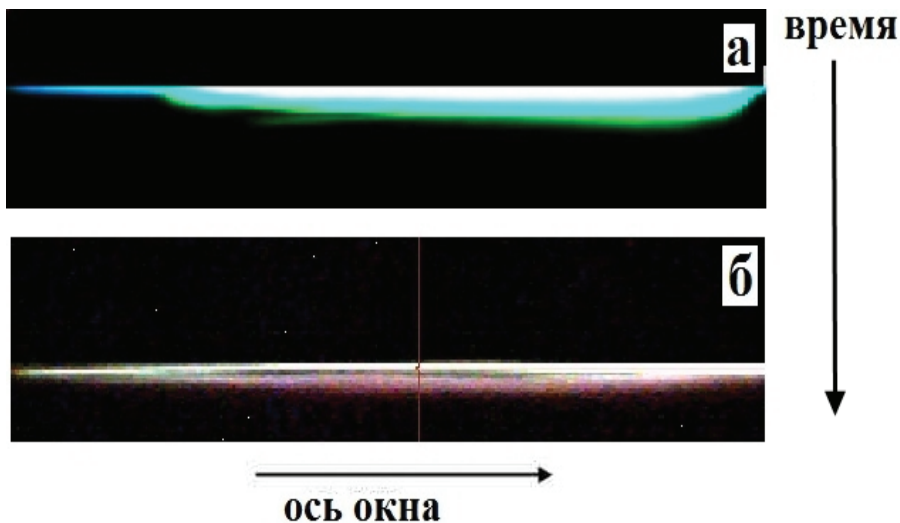


Рис. 11. RGB гиперспектральных изображений: а) горения 40% водорода в воздухе, инициированного платиновой проволокой, б) горения 40% водорода в воздухе, инициированного искровым разрядом.

На рис. 11 а, б ось окна (ось x) соответствует красной линии на рис. 2а, а ось y соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия по оси y рис. 11 соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с).

На рис. 12а приведено сравнение оптических спектров излучения водородного пламени, инициированного платиновой проволокой и зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, рис. 2а), и искровым разрядом.

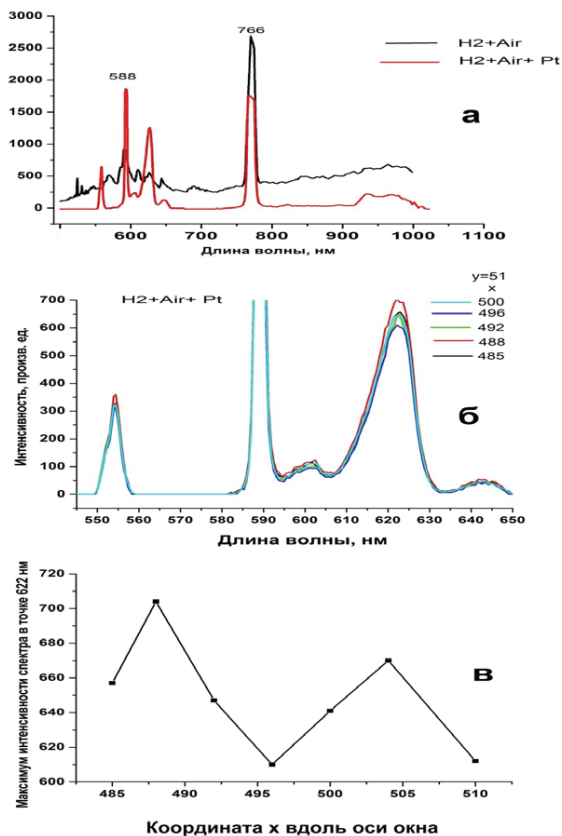


Рис. 12. а) – сравнение спектров горения водорода, инициированного искровым разрядом. 40%Н₂ – воздух, 20 °С, 1 атм (чёрная кривая) и инициированного платиновой проволокой. 40%Н₂ – воздух, 320 °С, 1 атм (красная кривая).

б) - спектры горения смеси 40% Н₂ – воздух, 320 °С, 1 атм в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развёрнутые в момент, соответствующий кадру 2 рис. 5с, вдоль вертикальной оси x реактора (красная линия на рис. 2а).

в) - зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора.

Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов OH $\text{A}^2\Sigma - \text{X}^2\Pi$ в ультрафиолетовой области при 306 нм [18]. Обращают на себя внимание особенности спектра пламени (рис. 12 а, б) в видимой области, а именно система эмиссионных полос в области 570 – 650 нм, которая делает водородное пламя видимым при повышенных давлениях, наряду с линиями атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущими всем горячим пламёнам [18] и в данном случае излучаемыми из области, заполненной продуктами горения. В [15] нами было показано, что полосы в области 600 нм в водородном пламени согласно данным [19] относятся к излучению паров воды. В Таблице 4 из работы [19], цитированной в [15], проведено отнесение полос рис. 12а (чёрная кривая, см. также рис. 4г) к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода. Таким образом, наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции.

Из рис. 12б и 12в, на которых представлены спектры горения смеси 40% H_2 – воздух, ($T_0 = 320$ °С, $P_0 = 1$ атм) в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развёрнутые вдоль вертикальной оси x реактора, и зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора, видно, что в выбранный момент времени регистрируется два максимума при $x = 488$ и $x = 503$ вдоль оси x , расположенные между пространственными координатами с относительными значениями 485 и 510. Это означает, что горение в пространстве неоднородно, иначе интенсивности спектральных линий изменялись бы плавно в сторону уменьшения или увеличения координаты; т.е. методом 4D спектроскопии удаётся регистрировать ячейки горения, как это было сделано выше методом скоростной киносъёмки (рис. 8с, е; рис. 10с).

У экспериментатора может возникнуть вопрос, не связаны ли наблюдаемые максимумы на рис. 12в с различными шумами, а именно с шумом считывания, темновым шумом, ошибкой квантования или дробовым эффектом.

Среди этих проблем наиболее важен дробовой эффект, так как он в нашем случае превосходит остальные шумы по интенсивности на порядки. Однако, специальными опытами было показано, что дробовой эффект не оказывает существенного влияния на особенности поведения спектров, представленные на рис. 12в. Первичные данные приведены на рис. 13.

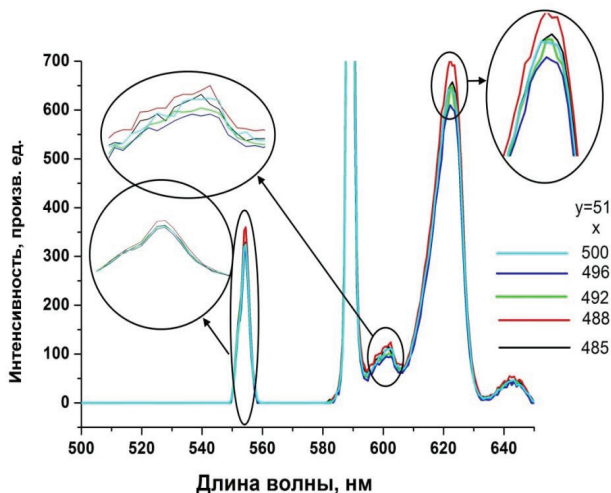


Рис. 13. Зависимости интенсивности свечения горения смеси 40% H_2 – 60% воздух в интервале 550 – 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, $T_0 = 320$ °С, $P_0 = 1$ атм.

Изложенное выше подтверждается тем, что неоднородности свечения, обусловленные каталитической неустойчивостью ФП, регистрируются не только методом скоростной киносъёмки (рис. 8в), но и гиперспектретром (тот же опыт, рис. 14) непосредственно на гиперкубе. Действительно, из рис. 14 видно, что при измерении модифицированным гиперспектретром ВИД-ИКЗ на гиперкубе горения смеси 40% H_2 – воздух ($T_0 = 320$ °С, $P_0 = 1$ атм) регистрируются светлые пятна (горячие точки), соответствующие ячейкам горения, наблюдаемым на рис. 8в, 8д, 10в.

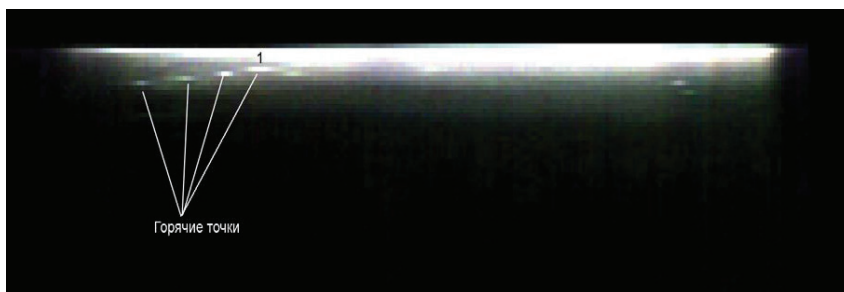


Рис. 14. RGB гиперспектрального изображения горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного платиновой проволокой, полученный при использовании

модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, $T_0 = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, спектральный интервал 550 – 650 нм.

Основная особенность этих “горячих точек” заключается в том, что спектры излучения горения вдоль и поперек этих точек в зависимости как от координаты y , так и от x (времени) ведут себя не симбатно и имеют максимум внутри этой точки.

На рис. 15 показаны спектры вдоль одной из этих точек (точка 1 на рис. 14) для различных значений x (вдоль красной линии рис. 2а). На рис. 16 представлена зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (рис. 14).

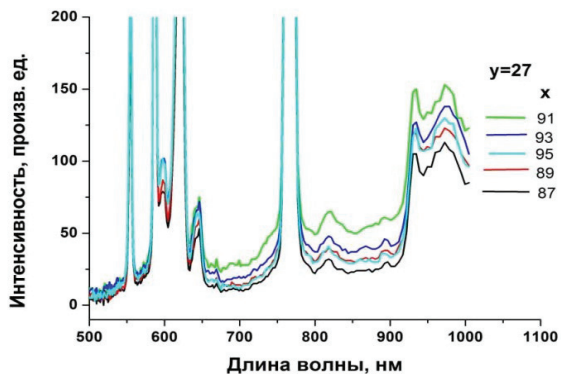


Рис. 15. Зависимость интенсивности спектров излучения горения для различных значений x (вдоль красной линии рис. 2а) для точки 1 (рис. 14).

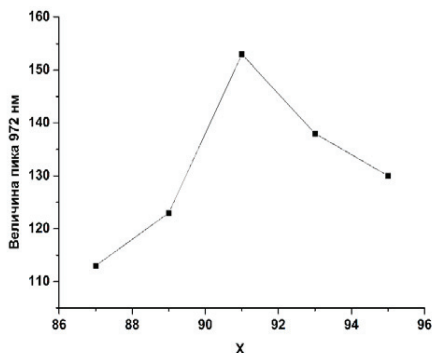


Рис. 16. Зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (рис. 14).

На рис. 17 показаны спектры поперек точки 1 для различных значений y (времени).

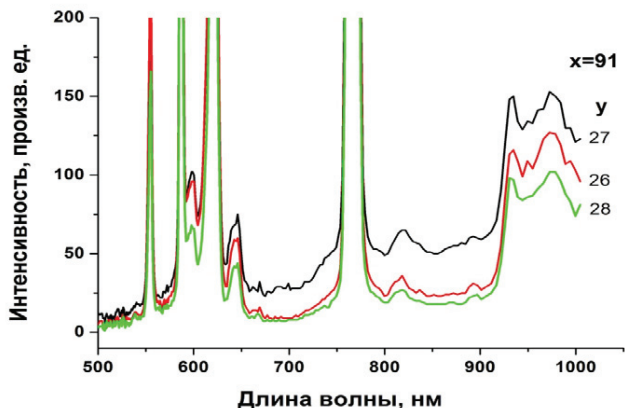


Рис. 17. Зависимость спектров излучения горения от y (время) для точки 1 (рис. 14)

На рис. 18 показана зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (рис. 18) точки 1 (рис. 14) от y (времени).

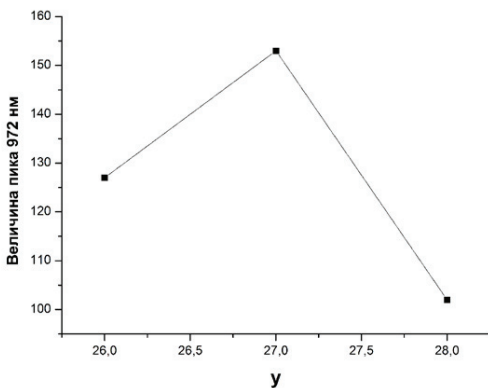


Рис. 18. Зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (рис. 16) точки 1 (рис. 14) от y (времени)

Как видно из рис. 16 и 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. 8в, 8д, 10в. Из полученных данных следует также важный вывод, что спектр излучения ячеек близок к спектру излучения серого тела (максимумы

интенсивности в пространстве наблюдаются одновременно в разных участках исследуемого спектрального интервала), то есть излучение точек (ячеек) действительно соответствует свечению раскаленных частиц катализатора.

Остановимся на особенностях эмиссионного спектра горения водорода в нагретом реакторе в присутствии платиновой проволоки. Из рис. 12а (ср. также с рис. 4г и 12б) видно, что в этом случае в спектре излучения водородного пламени появляется дополнительная полоса 552 нм. Согласно литературным данным, природа возникновения излучения на этой длине волны до сих пор не установлена. Указанная полоса в эмиссионном спектре (рис. 13а) наблюдается при интенсивном горении богатых смесей промышленных углеводородов, т.е. в присутствии частиц сажи [20], а также при горении метана в присутствии нагретой угольной пыли. Очевидно, что в обоих перечисленных случаях ни водород, ни платина в процессе горения не участвуют. Поэтому для 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.2) в реактор 1 помещали цилиндрическую печь диаметром 6 см и длиной 3 см. В её внутреннее отверстие помещали прессованную таблетку угля (антрацит, ГОСТ 25543-88б, частицы средним диаметром 55 мкм), нагревали 3 минуты до 400 °С и напускали стехиометрическую смесь природного газа с кислородом до 150 мм рт.ст. Воспламенение инициировали искровым разрядом. Спектр излучения, зарегистрированный с помощью оптической спектроскопии, приведён на рис. 19а. Как видно из рис. 19а, в этом спектре отчётливо наблюдается полоса 552 нм, но, как указано выше, для наблюдения этой полосы нужен в качестве горючего углеводород, а также нагретый угольный порошок. В следующем опыте условия остались теми же, только метан заменили водородом. При этом полоса 552 нм в спектре сохранилась. В отсутствие угольного порошка в чистом (промытом этанолом) реакторе эта полоса уже не наблюдалась (ср. рис. 4г и 12б) как при инициировании воспламенения искровым разрядом, так и нагретой платиновой проволокой. Таким образом, способ инициирования воспламенения не связан с возникновением данной излучательной полосы.

Это привело нас к выводу, что опыты при комнатной температуре и в нагретом реакторе отличаются методически присутствием алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа в нагреваемом реакторе (см. Экспериментальную часть).

Поэтому в “холодный” реактор была введена тонкая алюминиевая фольга, которой покрыли внутренние стенки реактора. Инициирование осуществляли нагретой платиновой проволокой. Результат эксперимента приведён на рис. 19б, а результат его цифровой обработки с помощью программы Nesperus 3.0 приведен на рис. 19в. Из рис. 19б видно,

что при воспламенении смеси 40% H_2 – воздух удаётся наблюдать полосу 552 нм. Отметим, что возникновение линий меди (515, 521, 529, 532 нм [21]) связано с тем, что платиновая проволока была прикреплена к медным электродам, которые разогревались в местах крепления.

Таким образом, возникновение эмиссии на длине волны 552 нм с большой вероятностью обусловлено излучением примесей металлов, содержащихся в алюминии. Возбуждение атомов металла осуществляется при рекомбинации атомов и радикалов, возникающих в процессе горения на горячей поверхности алюминия (температура пламени смеси 40% H_2 – воздух составляет ~ 2200 °С [22]) с выделением значительного количества энергии. Например, известно, что платиновая проволока, помещённая на расстоянии 7 см от ВЧ разряда, может даже расплавиться за счёт энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов кислорода на поверхности ($2O \rightarrow O_2 + 116,4$ ккал/моль) [23].

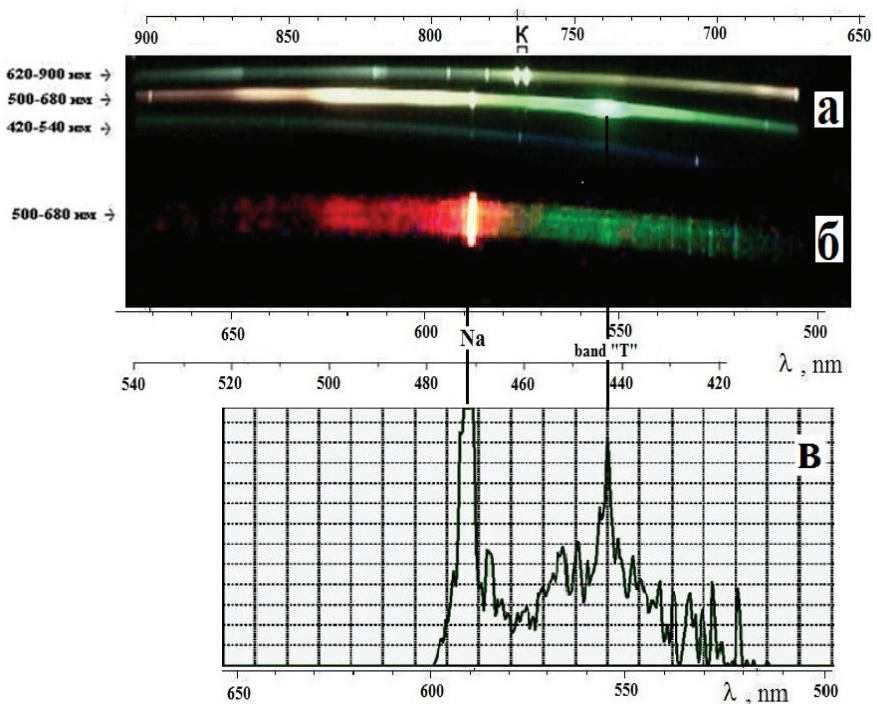


Рис. 19. а) - оптический спектр излучения при горении стехиометрической смеси метана в кислороде в присутствии нагретой до 400 °С угольной пыли. Р = 150 Торр;

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°C .

в) – спектр б после обработки с использованием пакета Hesperus 3.0.

Эта энергия соответствует ультрафиолетовому излучению на длине волны около 270 нм. Источниками же излучения на длине волны 552 нм могут быть примеси атомов щелочноземельных металлов в промышленном алюминии, который содержит Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni [24] и следовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, Ca [25]. Как показано в [26], излучение при 552 нм могут обеспечить возбуждённые молекулы CaOH и CuOH (calcium monohydroxide, copper monohydroxide). Поскольку порошки угля содержат большое количество неорганических примесей, в том числе металлов и их солей [27], полоса 552 нм при горении угля имеет, очевидно, то же происхождение.

Полученный результат означает также, что введение платины в пламя окисления водорода не приводит к изменениям в видимом спектре излучения этого пламени по сравнению с 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% 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 горячем газе выше 500°C . Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке и при регистрации методом 4D спектроскопии эти раскалённые частицы воспринимаются как ячейки пламени и, по существу, являются такими ячейками, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Укажем при этом, что скорость диффузии каталитических частиц в газе должна определять возможность реализации ячеистого горения. Это действительно наблюдается на опыте. Например, в присутствии 15% CO_2 скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, эти частицы “не успевают” за распространяющимся фронтом горения (рис. 8г) и ячеистый

режим горения не регистрируется. С другой стороны, добавка 15% лёгкого He (рис. 8д), не приводит к исчезновению режима ячеистого горения.

Перейдём к анализу температурных зависимостей времён задержки воспламенения при горении водорода в присутствии платиновой поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения τ является одной из самых важных макрокинетических характеристик теплового воспламенения, которая может быть измерена относительно простыми способами.

При этом важным опытным фактом является то, что согласно [26, 28], в ударной трубе и в машине быстрого сжатия теплового воспламенения 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, теплового воспламенения 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 всём объёме реактора, видимо, не реализуется в принципе.*

На рис. 20 представлена температурная зависимость времён задержки воспламенения для смеси 40% H_2 и воздуха в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа (рис. 19) над каталитической поверхностью (Pt фольга или Pt проволока) в координатах Аррениуса.

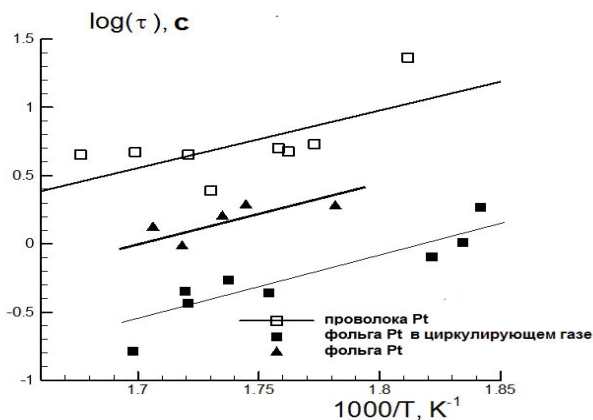


Рис. 20. Температурная зависимость времён задержки термического воспламенения для смеси 40% H_2 с воздухом в реакторе перепускной установки в

присутствии и в отсутствие потока газа при давлении 1 атм. Чёрные треугольники - воспламенение, инициированное платиновой фольгой, покоящийся газ; черные квадраты - воспламенение, инициированное платиновой фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты - воспламенение, инициированное платиновой проволокой, покоящийся газ.

Как видно из рис. 20, эффективная энергия активации E является практически одной и той же величиной и для Pt фольги и для Pt проволоки, как при наличии, так и в отсутствие потока газа. Экспериментальное значение E составляет 19 ± 3 ккал/моль и близко к величине константы скорости реакции разветвления горения водорода $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (16.7 ккал/моль [22, 29]). Это означает, что величина задержки воспламенения при инициировании горения водорода поверхностью платины определяется наиболее медленной стадией кинетического механизма, а именно реакцией разветвления - самой медленной стадией в последовательности реакций, приводящих к распространению пламени. Действительно, величина периода задержки для начальной стадии процесса горения $\tau \approx 1/\phi$ [22, 30], где ϕ – так называемый фактор разветвления, в который в случае реакции окисления водорода в качестве множителя входит величина константы скорости активированной реакции разветвления.

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. 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 киносъемки впервые экспериментально обнаружены ячейки горения, вызванные каталитической неустойчивостью.

Установлено, что ячеистый режим определяется каталитическим горением водорода на Pt - содержащих частицах, образующихся при разложении неустойчивого оксида платины в газовой фазе. В течение периода задержки воспламенения при

температуре платиновой проволоки в горячем газе выше 5000 °С в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке эти раскалённые частицы воспринимаются как ячейки пламени и, по существу, являются такими ячейками, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволоке и фольге, как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации 19 ± 3 ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и пылегазовых смесей.

Полученные результаты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

Литература к Главе 5

1. C. Appel, J. Mantsaras, R. Schaeren, R. Bombach, and A. Inauen, Catalytic combustion of hydrogen – air mixtures over platinum: validation of hetero-homogeneous reaction schemes, 2004, Clean Air, 5, 21–44.
2. J. C. Chaston, Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum, Platinum Metals Rev., 1964, 8, (2), 50-54
3. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Investigation into spontaneous ignition of hydrogen–air mixtures in a heated reactor at atmospheric pressure by high-speed cinematography, Mendeleev Commun., 2012, 22, 222-224.
4. Perry, D. L. (1995). Handbook of Inorganic Compounds. CRC Press. pp. 296–298. ISBN 0-8493-8671-3.
5. Lagowski, J. J., ed. (2004). Chemistry Foundations and Applications 3. Thomson Gale. pp. 267–268. ISBN 0-02-865724-1.
6. Ya. B. Zel'dovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich and G. M. Machviladze, Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva (Mathematical Theory of Combustion and Explosion), Nauka, Moscow, 1980 (in Russian).

7. A.A. Borisov, N.M. Rubtsov, G.I. Skachkov, K.Ya. Troshin, Gas Phase Spontaneous Ignition of Hydrocarbons, 2012, *Khimicheskaya Fizika*, 2012, 31, N8, 30–36. [Engl.transl. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 6, 517].
8. A. A. Borisov, V. G. Knorre, E. L. Kudrjashova and K.Ya. Troshin, *Khim.Fiz.*, 1998, 17, 80 [Chem. Phys. Rep. (Engl. Transl.), 1998, 17, 105].
9. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, *Mendeleev Commun.*, 2011, 21, 31-33.
10. Ahmed E.E.Khalil and Ashwani K.Gupta, Dual Injection distributed Combustion for Gas Turbine application, *J.Energy Resources Technol*, 2013, 136, 011601.
11. Ahmed E.E.Khalil, Ashwani K.Gupta, Kenneth M. Bryden and Sang C.Lee, Mixture preparation effects on distributed Combustion for Gas Turbine application, *J.Energy Resources Technol*, 2012, 134, 032201.
13. Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я., Демонстрация возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования, *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-18-001.pdf
14. Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Мельникова Е.М., Родионов А.И., Родионов И.Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона Препринт ИКИ РАН Пр-2176, 2015. 16 с.
15. Н.М. Рубцов, А.Н. Виноградов, А.П. Калинин, А.И. Родионов, К.Я. Трошин, Г.И. Цветков, Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D спектроскопии и цветной скоростной киносъемки, ИПМ им. А.Ю.Ишлинского РАН, Препринт № 1097, 2015.
16. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Influence of inert additives on the time of formation of steady spherical fronts of laminar flames of mixtures of natural gas and isobutylene with oxygen under spark initiation, *Mendeleev Communications*, 2009, V.19, P.15.
17. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 2011, 21, 218-220.
18. Pierser, R., Gaydon, A., *The identification of molecular spectra*, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 P.
19. T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. *The Review of Physical Chemistry of Japan* Vol. 13f, No. 2 (1939), P. 96-107.

20. P. Stamatoglou, Spectral Analysis of Flame Emission for Optimization Of Combustion Devices on Marine Vessels, Master of Science Thesis, Department of Physics, Lund University, Kockumation Group, Malmö(Sweden), May 2014
21. NIST Atomic Spectra Database <http://physics.nist.gov/> PhysRefData/ASD/ lines_form.html
22. B. Lewis, G. Von Elbe, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 P.
23. В.М.Мальцев, М.И.Мальцев, Л.Я.Кашпоров, Основные характеристики горения, М., Химия, 1977, 320 с.
24. H.Namoushe, Trace element analysis in aluminium alloys, Alcan International Limited, Quebec, Canada, <http://www.riotintoalcan.com/ENG/media/76.asp>
25. Конструкционные материалы, п/р Б.И.Арзамасова, М., Машиностроение, 1990, 360 С.
26. W. Meyerriecks and K. L. Kosanke, Color Values and Spectra of the Principal Emitters in Colored Flames, Journal of Pyrotechnics, 2003, No. 18, P. 720 - 731.
26. S. G. Saytzev and R. I. Soloukhin, "Proceedings of the 8th symposium (International) on combustion," in California Institute of Technology Pasadena, California, (The Combust. Inst., Pittsburgh, PA), 1962, p. 2771.
27. R.K.Eckhoff, Dust Explosions in the Process Industries, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
28. J. C. Livengood and W. A. Leary, "Autoignition by rapid compression," Industrial and Engin. Chem., 1951, 43, 2797.
29. T. C. Germann, W. H. Miller, Quantum mechanical pressure dependent reaction and recombination rates for $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$, J. Phys. Chem. A: 1997, V.101, P.6358-6367.
30. Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во "Наука", 1967, 489 с.

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

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 приближённого 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. Проведённое моделирование в малых объёмах позволяет предположить, что наиболее эффективным двухсторонним 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 киносъёмки 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 киносъёмкой, 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” пламя 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 объёмах, 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 магистрали. 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 киносъёмки.

§1. Газодинамические и кинетические особенности проникновения метано-кислородного пламени через одиночные отверстия и мелкоячеистые 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. Смещение 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 мм²; пламя смеси 15% H₂ 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 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 сеточных препятствий для подавления горения метана описана во второй части.

Эксперименты проводили со стехиометрическими смесями метана с кислородом, разбавленными CO_2 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) и был снабжён 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 сеточных полушарий из нержавеющей стали, закрепленных на кольце. Использовали сеточные сферы диаметром 8 см (толщина проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.3 мм^2), диаметром 10 см (толщина проволоки 0.35 мм, размер ячейки 0.5 мм^2) и диаметром 13 см (толщина проволоки 0.5 мм, размер ячейки 1 мм^2). Использовали также плоские сеточные препятствия из нержавеющей стали диаметром 14 см, равным диаметру реактора (толщина проволоки 0.3 мм, размер ячейки 0.5 мм^2 ; или с толщиной проволоки 0.5 мм и размер ячейки 0.1 мм^2).

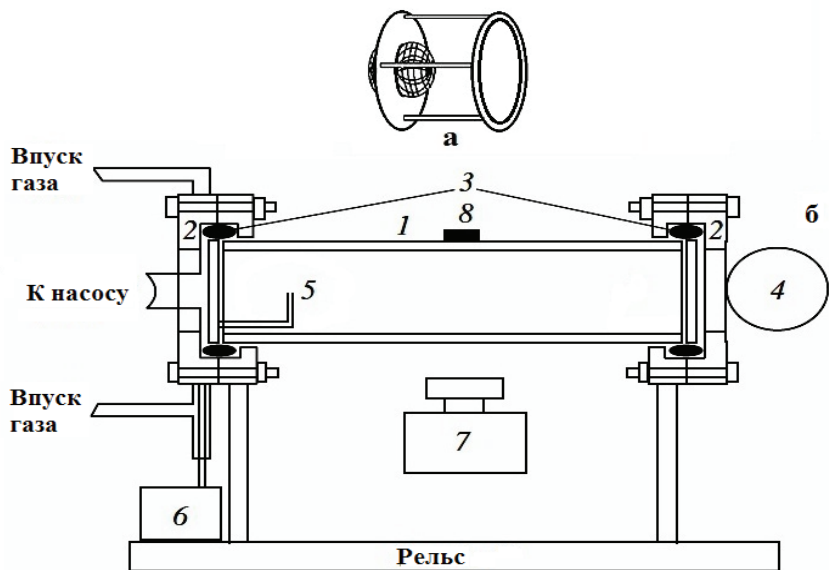


Рис. 1. Экспериментальная установка.

а - сеточная сфера диаметром 4 см в (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм²), вставленный в плоское препятствие диаметром 14 см.

б - (1) кварцевый реактор, (2) шлюзы из нержавеющей стали, (3) силиконовая прокладка, (4) дверца безопасности, (5) электроды искрового зажигания, (6) блок питания, (7) скоростная кинокамера, (8) микрофон.

Кроме того, использовали сеточные сферы диаметром 4 см (толщина проволоки $d=0.1$ мм, размер ячейки 0.15 мм²), и 5 см (толщина проволоки 0.15 мм, размер ячейки 0.15 мм²), вставленные в плоское препятствие диаметром 14 см, перекрывающее поперечное сечение реактора, (рис. 1а). 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% CH₄ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Kr) подготавливалась предварительно; CO₂ добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и повысить качество съемки; Kr добавляли, чтобы уменьшить порог ионизации газа. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществлялась иницирование воспламенения искрой (энергия 1.5 Дж). Скоростная съемка динамики воспламенения и распространения ФП проводилась с боковой стороны реактора (рис. 1) с помощью цветной скоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600

с⁻¹) [13]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем проводили его покадровую обработку. [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 минимизировали 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 показана на рис. 2.

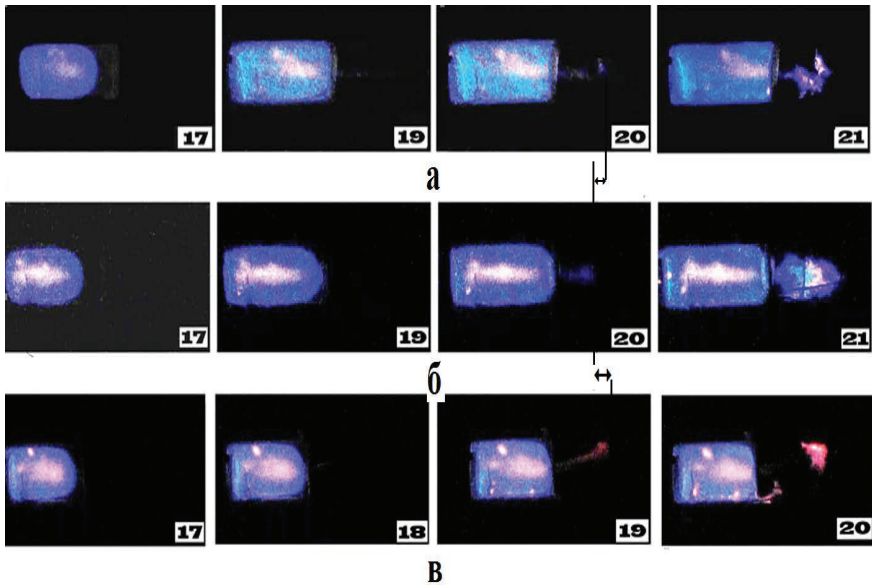


Рис. 2. а - скоростная съемка распространения ФП через круглое отверстие 2.5 см в диаметре в плоском препятствии 14 см в диаметре,

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 мм²), вставленную в плоское препятствие диаметром 14 см, рис.1а), горения смеси 15.4% CH₄ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Kг при начальном давлении 170 Торр. Номер кадра отсчитывается от момента инициирования воспламенения. Стрелками указаны расстояния возникновения фронта пламени после препятствия.

На рис. 2 представлены зарегистрированные скоростной видеокамерой кадры распространения пламени сквозь различные препятствия: а - диаметр отверстия 4 см; б - сеточная сфера диаметром 4 см; в – сеточная сфера диаметром 4 см, вставленная в плоское препятствие диаметром 14 см (рис. 1а). 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. 2, чем меньше диаметр отверстия, тем дальше от препятствия возникает фронт пламени (различие указано стрелками на рисунке).

Как видно из рис. 2в, 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 наблюдали экспериментально [9]. Смещение 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 двухмерное численное моделирование прохождения пламени через препятствие с использованием уравнений Навье-Стокса с химической реакцией в приближении малого числа Маха (акустическое приближение). 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 её 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 расчёты, 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 закономерностями и установления дальнейших направлений модификации расчёта. 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 двумерном канале, показала качественное согласие с экспериментами [13] и подробно рассмотрена в Главе 4. 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 расчётах 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 4) заменяли на следующие уравнения:

$$\rho [C_t + vC_y + uC_x] = \nabla^2 C - \beta n W,$$

$$\rho [n_t + vn_y + un_x] = \nabla^2 n + 2\beta n W,$$

$$W = C \exp\left(\zeta - \frac{\zeta}{T}\right)$$

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 $T_i = T - T_0$.

Результаты вычислений приведены на рис.3.

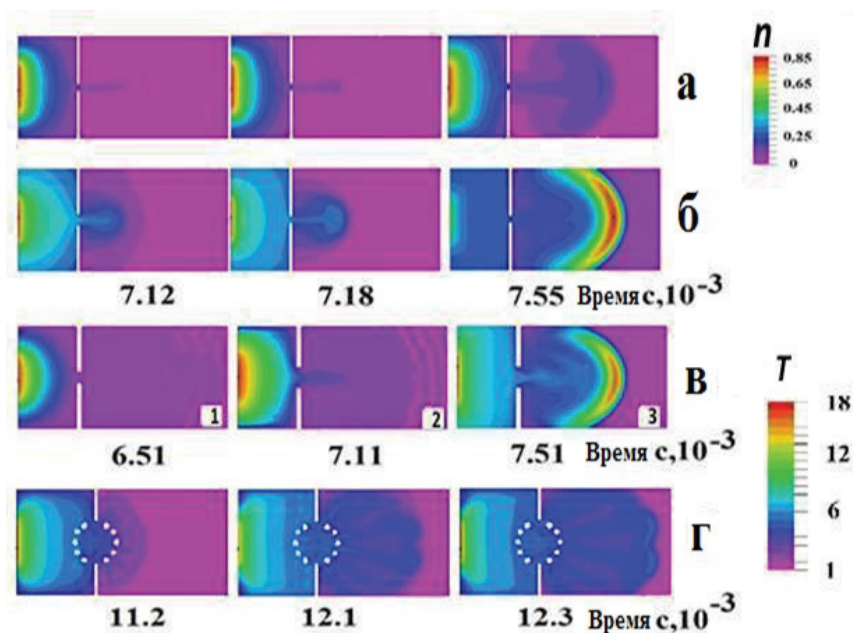


Рис. 3. Результаты моделирования распространения пламени через отверстие (а-в) и г-сферическое сетчатое препятствие. Время отсчитывается от момента инициирования.

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

б- Изменение безразмерной температуры T при распространении пламени через отверстие. Реакция Аррениуса первого порядка. Справа приведена шкала изменения температуры реакции T ;

в - 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.

г - Изменение безразмерной температуры при распространении пламени через сеточную сферу. Реакция Аррениуса первого порядка. Справа приведена шкала изменения безразмерной температуры реакции T .

Как видно из рис. 3, анализ уравнений Навье-Стокса в приближении малого числа Маха позволяет качественно описать экспериментальные особенности проникновения ФП через одиночное препятствие, (см. рис.2), а именно, возникновение фронта пламени не в непосредственной близости от препятствия, а на некотором расстоянии 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. 3, учёт цепного механизма превращения позволяет описать движение зоны реакции назад к препятствию после проскока пламени (рис.3с, кадр г) по сравнению с представлением реакции простой аррениусовской зависимостью.

Таким образом, имеет место качественное различие в результатах вычислений с использованием простейшего цепного механизма по сравнению с моделированием с учётом только одной реакции, подчиняющейся закону Аррениуса (рис.3 а, б). Следовательно, хотя возникновение "скачка" пламени определяется в основном газодинамическими особенностями проникновения горючего газа через препятствие, кинетический механизм горения также заметно влияет на процесс.

Закономерности прохождения фронта пламени через сферическую сетку также качественно (отметим, что сетка смоделирована весьма иллюстративно, так же, как и механизм реакции) совпадают с экспериментом. При использовании препятствия в виде сеточной сферы в качественном согласии с рис. 2в фронт пламени 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. 4 (I) представлены видеокадры киносъемки распространения ФП в газовой смеси: а - в отсутствие препятствий; б - зависимость амплитуды акустических колебаний от времени.

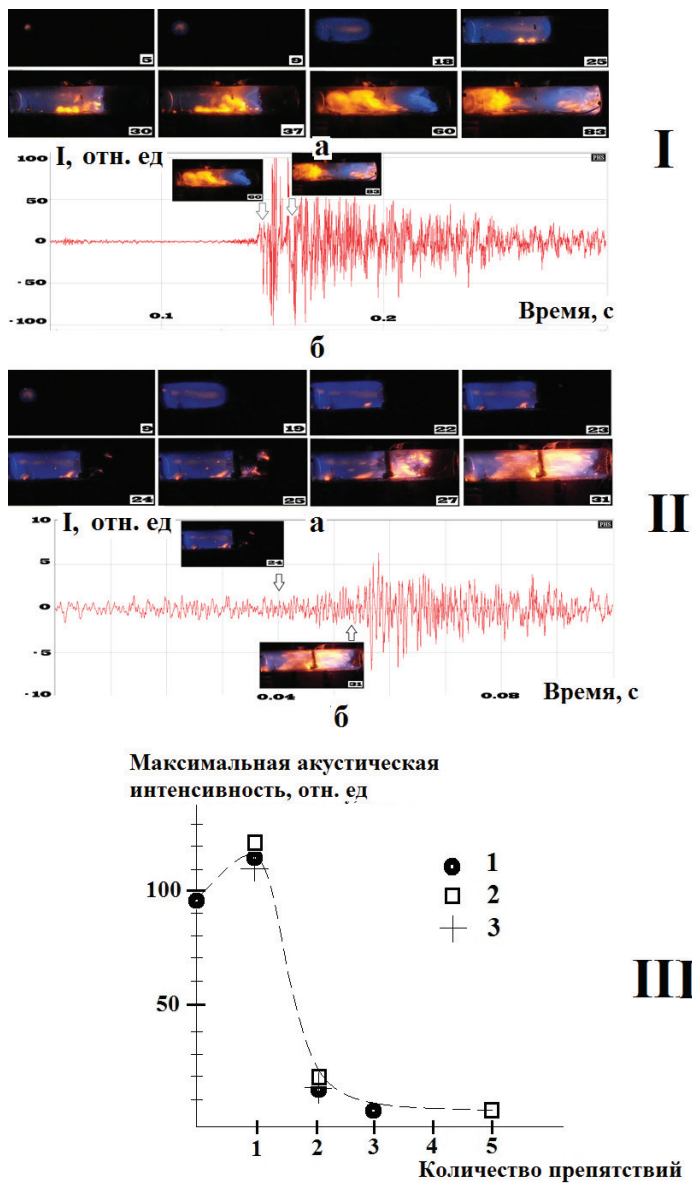


Рис. 4. Зависимость эффективности подавления пламени от числа препятствий. Смесь 15.4% ПГ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Кг при начальном давлении 170 Торр. Номер кадра отсчитывается от кадра с моментом инициирования воспламенения.

I - а -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 (а) для сопоставления времен для скоростной видеосъемки и акустической осциллограмме;

II - а -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 а.

III - зависимость максимальной интенсивности акустических колебаний от числа препятствий. 15.4% CH₄ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Kr 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 мм²);

На рис. 4 (II) представлены видеокadres кино съемки распространения ФП в газовой смеси: а - в присутствии трех сеточных препятствий (диаметром 8, 10, 13 см), вложенных друг в друга, б - зависимость амплитуды акустических колебаний от времени. Как видно из приведённых рисунков, введение препятствий в виде вложенных сетчатых сфер приводит к заметному подавлению пламени после препятствия, на что указывает изменение максимального уровня акустического сигнала, который в присутствии препятствий 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. 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. 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. 4 иллюстрирует наличие двух режимов: ускорения пламени после препятствия и его подавления после препятствия. При этом 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 сферические 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 нестабильности фронта пламени, важны для решения проблем безопасности взрыва 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 (акустическое приближение). 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 негоревших заранее перемешанных горючих газов, волна горения распространяется за счёт возникновения зоны прогрева (теплопроводности) и диффузии активных центров горения в непрореагировавшую смесь. Структура пламени определяет сколько энергии передается в непрореагировавший газ. В соответствии с тем, как изменяются градиенты температуры и концентраций активных центров, пламя может либо ускориться, либо погаснуть. Газодинамические особенности потока также влияют на структуру пламени.

В данном параграфе описаны особенности распространения пламени через плоское препятствие и коническую воронку с круглым отверстием. 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: $K \approx (v_{jet}^2 / d_{jet})^{1/2} u_l^2$, где v - кинематическая вязкость газовой смеси, u_l - скорость ламинарного пламени, u_{jet} - местная скорость потока непосредственно за препятствием, d_{jet} - диаметр отверстия. Постулировалось, что тушение пламени происходит при критическом значении K . Согласно [29] тушение пламени имеет место, когда произведение $K*Le > 1.5$, где Le - число Льюиса. Однако, определение величины K связано со значительными трудностями, которые наряду с попытками определения K описаны в [7]. Этот полуэмпирический подход учитывает роль кинетического механизма горения при проникновении пламени через отверстие только в величине скорости ламинарного пламени u_l .

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 расчёта 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 CO_2 и K_2O при начальных давлениях 100-200 Торр и начальной температуре 298 К. Использовалась установка, показанная на рис. 1, а 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 Главе 3) вакуумируемый стальной цилиндрический реактор (реактор 2), диаметром 12 см и длиной 25 см с оптическим кварцевым окном на торце [31, 32]. Два электрода для инициирования пламени искровым разрядом были расположены у торца реактора 1 и в центре реактора 2. Реактор 1 был вакуумно уплотнён в двух шлюзах из нержавеющей стали, снабженных вводами для напуска и откачки газов. Один из шлюзов был снабжен дверцей безопасности, которая открывалась наружу, когда полное давление в реакторе превышало 1 атм. В реактор помещали плоские пластмассовые препятствия $D = 14$ см с круглыми отверстиями $BR = 0.993$, $BR = 0.968$ и $BR = 0.918$. В качестве преграды использовалась также пластмассовая коническая воронка 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 4 см (препятствие В) (диаметр проволоки 0.1 мм, размер ячейки 0.15 мм²), 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. 5, 1), второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (препятствие D, рис. 5, 2) и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 40 мм, в которое была вставлена сеточная сфера (препятствие Е, рис. 5, 3). Второе препятствие располагали на расстоянии величины “скачка пламени” после

плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм. Это расстояние, измеренное опытным путём, составляло 12 см.

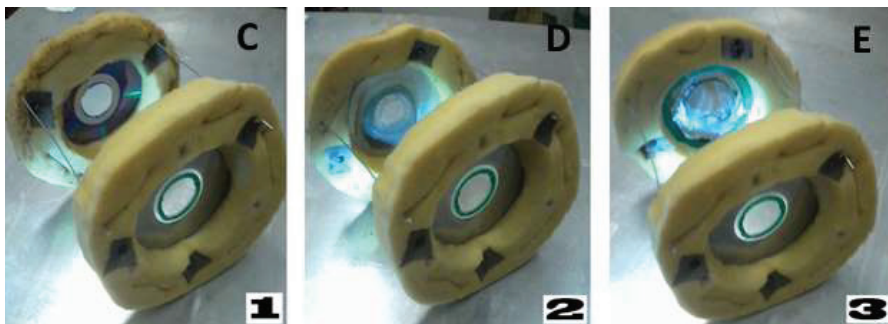


Рис. 5. Сложные препятствия, состоящие из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм (1), второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 25 мм, закрытым плоской сеткой (2) и второго плоского препятствия с одиночным отверстием диаметром 40 мм, в которое была вставлена сеточная сфера (3).

Препятствия были расположены таким образом, что волна горения могла сдвинуть их, но проникнуть через препятствие могла только через центральное отверстие. Горючая смесь ($15.4\% \text{CH}_4 + 30.8\% \text{O}_2 + 46\% \text{CO}_2 + 7.8\% \text{Kr}$) была подготовлена предварительно; CO_2 добавляли, чтобы уменьшить скорость фронта пламени и соответственно повысить качество съемки; Kr добавляли, чтобы уменьшить энергию пробоя разрядом газовой смеси. Реактор заполняли горючей смесью до необходимого давления. Затем осуществлялся искровой разряд (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Киносъемка 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 c^{-1}) [31]. Видеофайл сохранялся 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. 6 представлены типичные результаты экспериментов быстродействующей съемки распространения фронта пламени в смеси $15.4\% \text{CH}_4 + 30.8\% \text{O}_2 + 46\% \text{CO}_2 + 7.8\%$

Кг при начальном давлении 170 мм рт. ст. через круглые отверстия а) BR = 0.993, б) BR = 0.968 и в) BR = 0.918 в плоском препятствии диаметром 14 см.

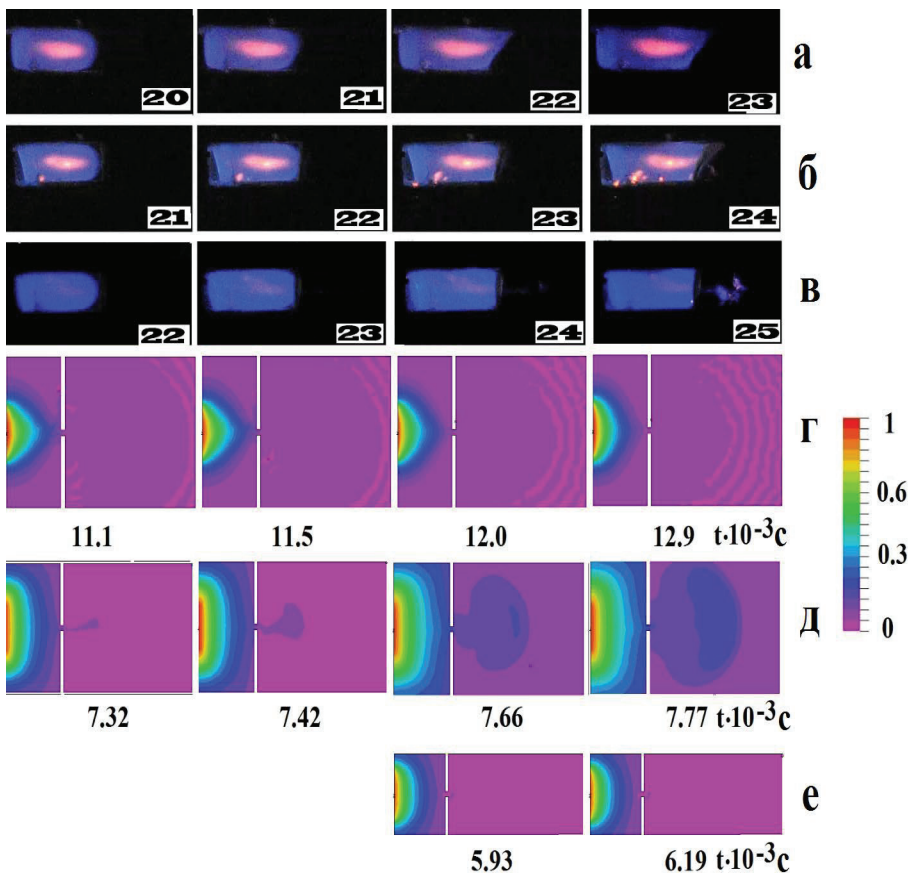


Рис. 6. Результаты скоростной съёмки распространения пламени через круглое отверстие а) - BR = 0.993, б) BR = 0.968 и в) - BR = 0.918. 15.4% CH₄ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Кг при начальном давлении 170 Торр и скорости съёмки 600 кадров/с. Число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования воспламенения.

Результаты численного расчёта процесса распространения пламени через отверстие.

- г) - изменение степени превращения для простого цепного механизма;
- д) - изменение степени превращения реакции для реакции первого порядка;

е) - изменение степени превращения реакции для реакции первого порядка для более узкого канала.

Шкала степени превращения реакции представлена справа.

После воспламенения наблюдается распространение ламинарного пламени. Когда пламя достигает отверстия, при $BR = 0.993$ наблюдается тушение пламени, 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 $K*Le > 1.5$ (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.7 а, б) осуществляли скоростную киносъемку распространения фронта пламени в смеси $15.4\% \text{CH}_4 + 30.8\% \text{O}_2 + 46\% \text{CO}_2 + 7.8\% \text{Kг}$ при начальном давлении 170 Торр через коническую воронку диаметром 14 см, описанную в экспериментальной части: а - со стороны носика воронки (диффузор); б - со стороны раструба воронки (конфузор).

Как видно из рис.7, в наших условиях фронт пламени проникает через воронку со стороны её 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) для плоского препятствия) пламя действительно не 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° , 55° и 83° (рис. 8)) была ориентирована как диффузор или как конфузор и помещена в центре реактора. Препятствие фиксировали в реакторе кольцом из пенополиуретана.

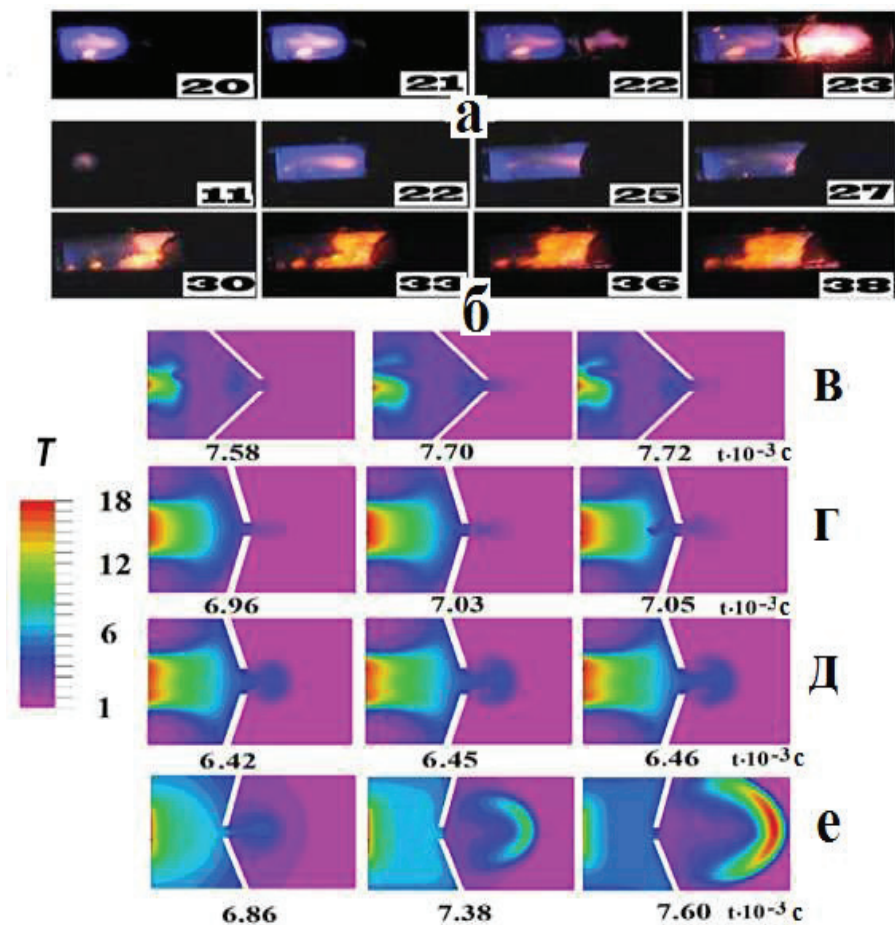


Рис. 7. Результаты скоростной съёмки распространения пламени через воронку 14 см в диаметре с углом раскрытия 90° :

а) диффузор,

б) конфузор. Смесь 15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr при начальном давлении 170 Торр, скорость съёмки 600 кадров/с. Число на каждом кадре соответствует номеру кадра после инициирования воспламенения.

Результаты численного расчёта процесса распространения пламени через воронку.

в) - изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 90° ;

г) - изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 150° ;

д) - изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 150° , большее отверстие;

е) - изменение безразмерной температуры пламени со стороны раструба воронки для реакции первого порядка, угол раскрытия воронки 150° , меньшее отверстие;

Шкала изменения безразмерной температуры приведена слева.

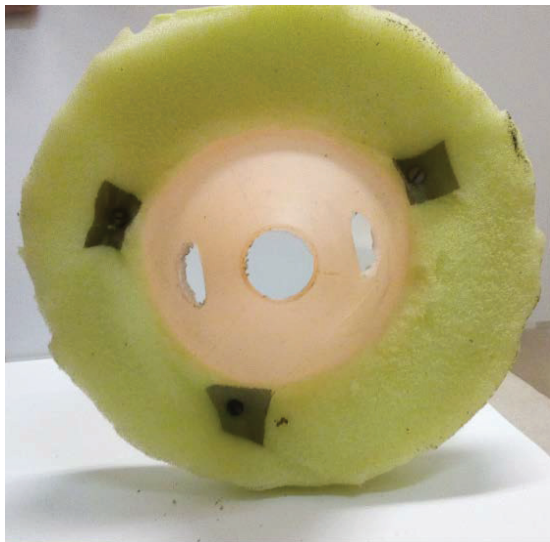


Рис.8. Препятствие конической формы с тремя отверстиями (угол раскрытия 83°).

Акустические колебания регистрировали с использованием микрофона Ritmix (до 40 кГц). Аудиофайл анализировали с помощью пакета программ Spectra Plus 5.0. Типичные последовательности видеокадров скоростной съемки распространения фронта пламени в горючей смеси при начальном давлении 165 Торр через коническое препятствие, ориентированное как конфузор а), в), г) и как диффузор б), д), е) представлены на рис. 9 для углов раскрытия конуса 55° и 83° . Как видно из рис. 9, 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° (рис. 9а, кадры 21, 22, рис. 9в, кадр 19). Проникновение пламени через конфузор сопровождается с резким и громким звуком, при этом дверца безопасности открывается.

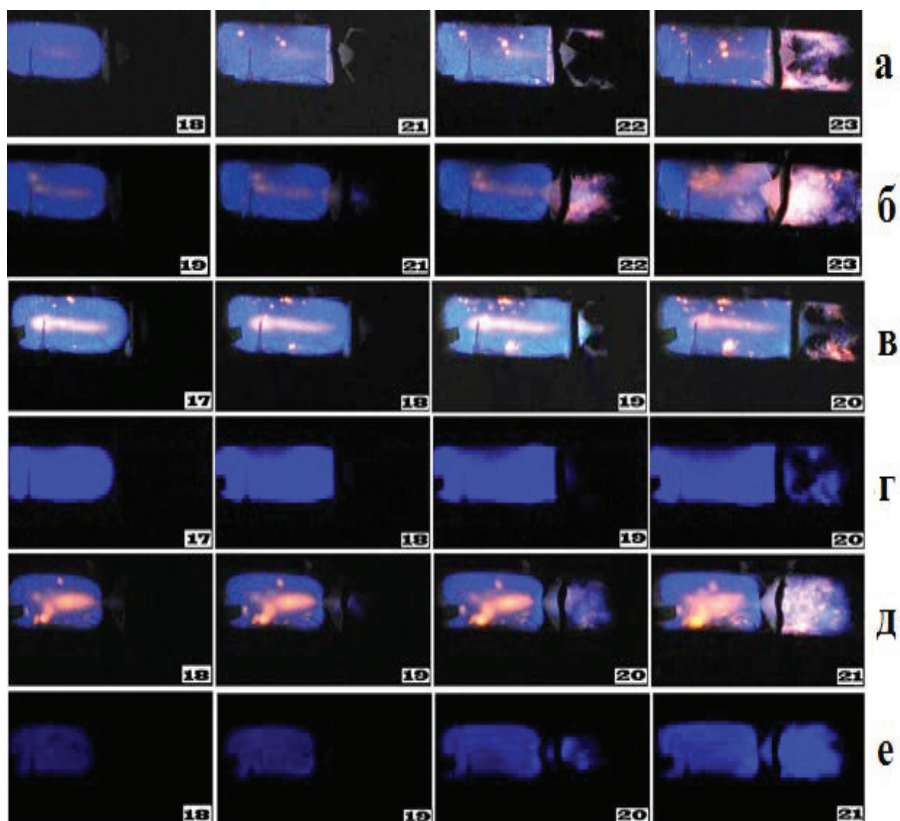


Рис. 9. Видеокадры скоростной киносъемки распространения фронта пламени через коническое препятствие с центральным отверстием и двумя отверстиями на образующих конуса;

а) - конфузор (угол раскрытия конуса 55°), б) - диффузор (угол раскрытия конуса 55°),

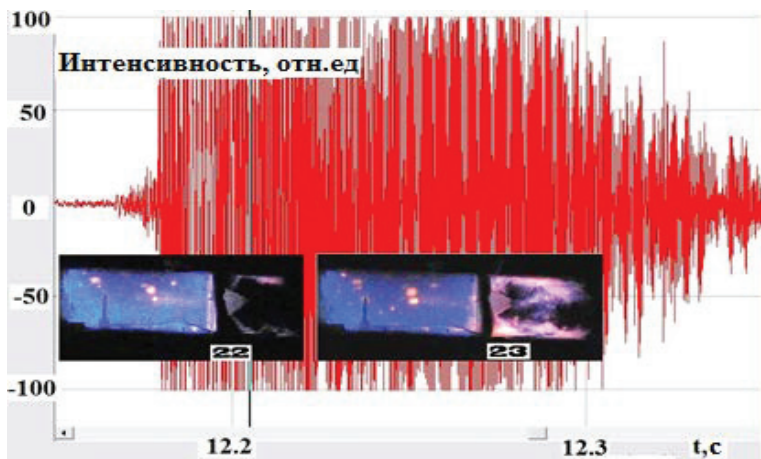
в) - конфузор (угол раскрытия конуса 83°), г) - конфузор (угол раскрытия конуса 83°), интерференционный фильтр 430 нм помещен перед видеокамерой;

д) - диффузор (угол раскрытия конуса 83°), е) - диффузор (угол раскрытия конуса 83°), интерференционный фильтр 430 нм помещен перед видеокамерой.

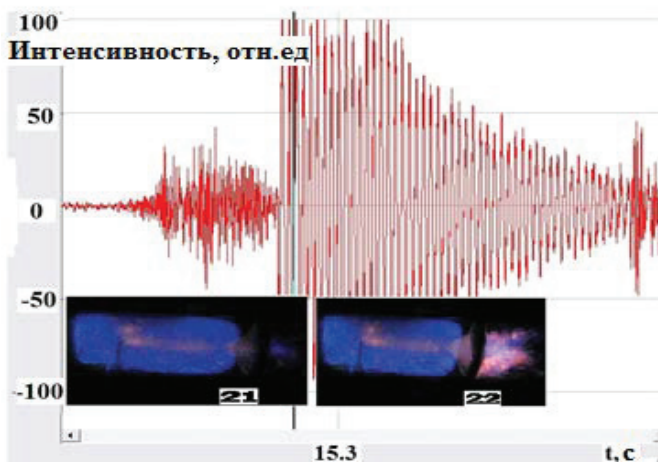
Начальное давление 165 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру видеокадра после момента инициирования.

Укажем, что распространение пламени через диффузор не сопровождается резким звуковым эффектом, дверца безопасности не открывается. На рис. 10 представлены иллюстрирующие сказанное выше зависимости акустической амплитуды от времени при

проникновении пламени через препятствие в виде конфузора (рис. 10а) и диффузора (рис. 10б).



а



б

Рис. 10. Зависимости амплитуд акустических колебаний от времени при распространении пламени в газовой смеси при начальном давлении 165 Торр.

а) конфузор, приведено несколько кадров из рис. 2а, центр каждого кадра соответствует текущему времени.

б) диффузор, приведено несколько кадров из рис. 2б, центр каждого кадра соответствует текущему времени.

На рис. 10 приведено несколько видеокадров из рис. 9а и рис. 9б; центр каждого видеокадра соответствует текущему времени. Из полученных выше результатов можно заключить, что натурный эксперимент с конфузуром с углом раскрытия менее 83° в большом 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. 9в, 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 проёмами 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°) пламя проникает через каждое из этих трех отверстий. В нашем случае в конической полости возникают отраженные акустические 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 конфузуре с центральным отверстием (угол раскрытия менее 45°) 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 реакция была представлена единственной реакцией Аррениуса первого порядка. Качественные результаты численного моделирования процесса проникновения пламени через коническое препятствие в виде конфузора и диффузора представлены на рис. 11.

Как видно, результаты вычислений находятся в качественном согласии с экспериментами, приведёнными на рис. 9; а именно, пламя проникает через диффузор (рис. 11в); пламя не проникает через центральное отверстие конфузора с углом раскрытия 100° (рис. 11а).

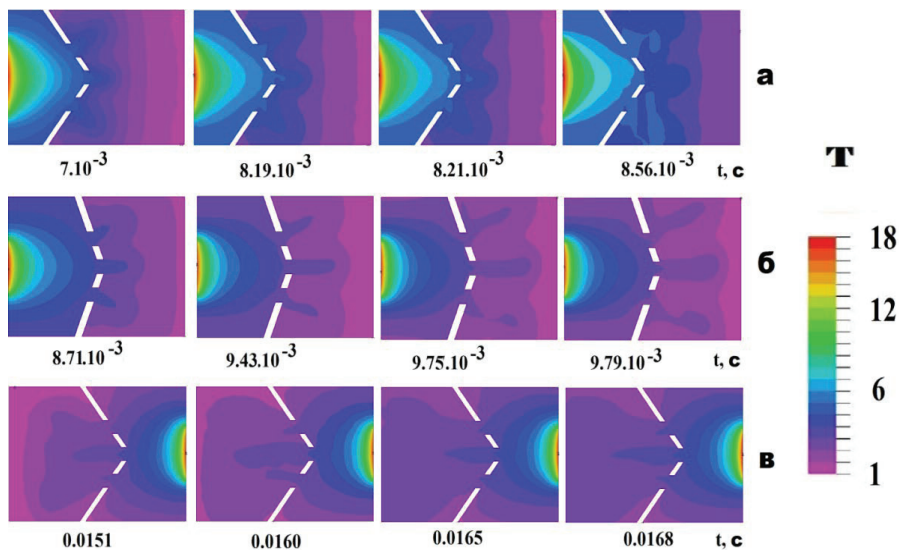


Рис. 11. Результаты численного расчёта процесса проникновения пламени через препятствие конической формы.

а) - изменение безразмерной температуры при проникновении пламени через конфузор, угол раскрытия 100° ; б) - изменение безразмерной температуры при распространении пламени через конфузор, угол раскрытия 150° ; в) - изменение безразмерной температуры при распространении пламени через диффузор, вводный угол раскрытия 100° .

Шкала безразмерной температуры представлена справа.

При большем угле раскрытия (150° , рис. 11б) пламя проникает через все три отверстия в конфузоре в качественном согласии с экспериментом (рис. 9). Отметим, что в случае плоского препятствия с тремя отверстиями (один из них - центральное, угол раскрытия - 180°), пламя проникает через каждое из этих трех отверстий.

Очевидно, что качественное рассмотрение (например, единственная реакция вместо полного химического механизма, двухмерное 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.

Проведённое моделирование в малых объёмах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двухсторонним 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 съёмки распространения ФП в горючей смеси при начальном давлении 180 Торр через сложные препятствия А и В приведены на рис. 12а и 13а соответственно.

Из рис. 12а и 13а видно, что первый очаг воспламенения наблюдается на заметном расстоянии от поверхности препятствия, особенно в случае препятствия В. Также из рис. 12а и 13а видно, что величина “скачка пламени” (расстояние возникновения пламени позади препятствия) намного больше в присутствии сеточной сферы по сравнению с препятствием, содержащим плоскую сетку.

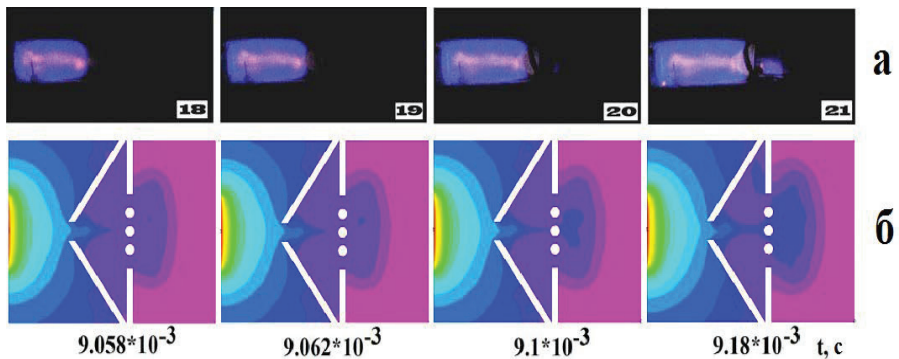


Рис. 12. а) Скоростная съёмка распространения ФП через сложное препятствие, состоящее из конфузора 14 см в диаметре и плоской сетки с отверстием 4 см в диаметре смеси 15.4% ПГ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования воспламенения.

б) Численное моделирование процесса распространения пламени через сложное препятствие.

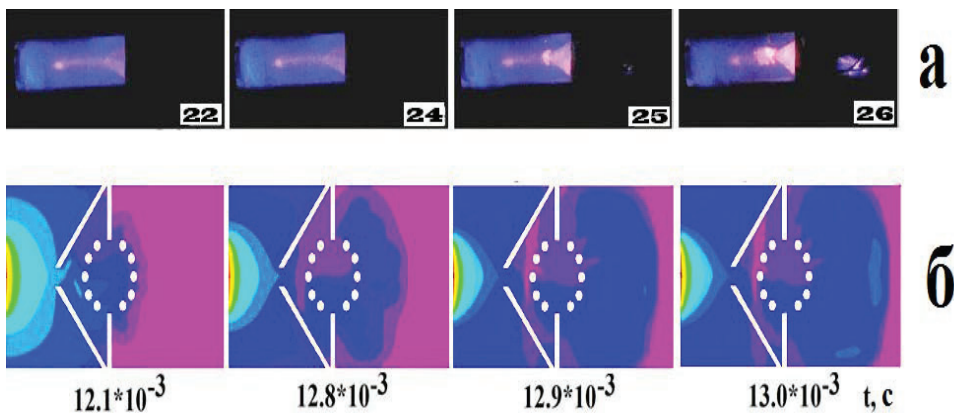


Рис. 13. а) Скоростная съемка процесса распространения ФП через сложное препятствие, состоящее из конфузора 14 см в диаметре и сеточной сферы 4 см в диаметре 15.4% смеси ПГ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования.

б) Результаты вычисления процесса распространения пламени через сложное препятствие.

Отметим, что в согласии с результатами, представленными на рис. 7б (диффузор), пламя при наших условиях не проходит через сложное препятствие, содержащее диффузор вместо конфузора.

Как видно из рис. 14, 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 трёх комбинаций. Это означает, что величина “скачка пламени” преимущественно определяется характером комбинации препятствий, т.е. газодинамическими факторами.

Последовательности кадров скоростной съёмки распространения ФП в горючей смеси при начальном давлении 180 Торр через сложные препятствия С, D и E приведены на рис. 14. Численное моделирование с использованием 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 Главе 4.

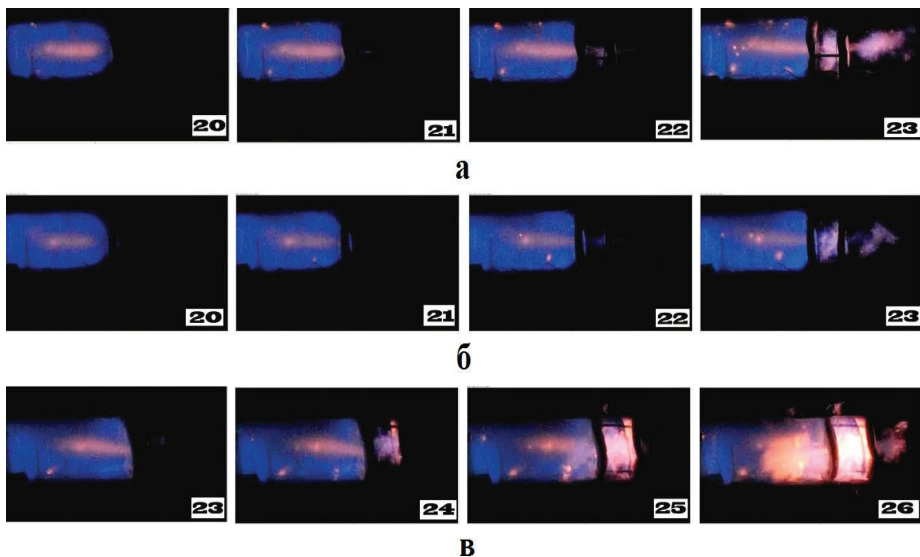


Рис. 14. Скоростная съемка распространения ФП через комбинированные препятствия, состоящие из:

а - 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 сеточная сфера (препятствие E);

Смесь 15.4% ПГ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр. Число на кадре соответствует порядковому номеру кадра после момента инициирования.

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. 6 г,д,е. Как видно из рисунка, результаты расчёта находятся в качественном согласии с экспериментальными данными, представленными на рис. 6 а, б. Проведенный расчёт также позволяет качественно выявить как роль активных центров горения (рис.6г) так и тепловых потерь (рис. 6е) при проникновении пламени через препятствие. В условиях проникновения фронта пламени через отверстие (рис.6д) для единственной реакции первого порядка, подчиняющейся закону Аррениуса, учёт или тепловых потерь (ширина канала на рис. 6е равна 0.6 от ширины канала на рис. 6д) или простейшего цепного механизма (вместо одной реакции) приводит к возникновению предела проникновения пламени через отверстие. В этом последнем случае потери обеспечиваются учётом обрыва активных центров цепей ($n_{стенка} = 0$). Отметим, что на рис. 6 г, д, е все другие параметры при расчёте те же самые.

Результаты численного моделирования проникновения пламени через коническую воронку представлены на рис. 7 в-е. Как видно из рисунка, результаты моделирования находятся в качественном согласии с результатами эксперимента, приведёнными на рис. 7 а, б. Действительно, в согласии с опытом пламя проникает через воронку со стороны её носика (рис. 7а, е), а при распространении пламени со стороны раструба воронки проникновение пламени не наблюдается (рис. 7б, в, г), 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. 8а, 9а в присутствии сеточной сферы как препятствия длина "скачка пламени" намного больше сравнению с плоской сеткой (рис. 8б, 9б). Поэтому, (даже учитывая качественный характер расчётов 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.12-15).

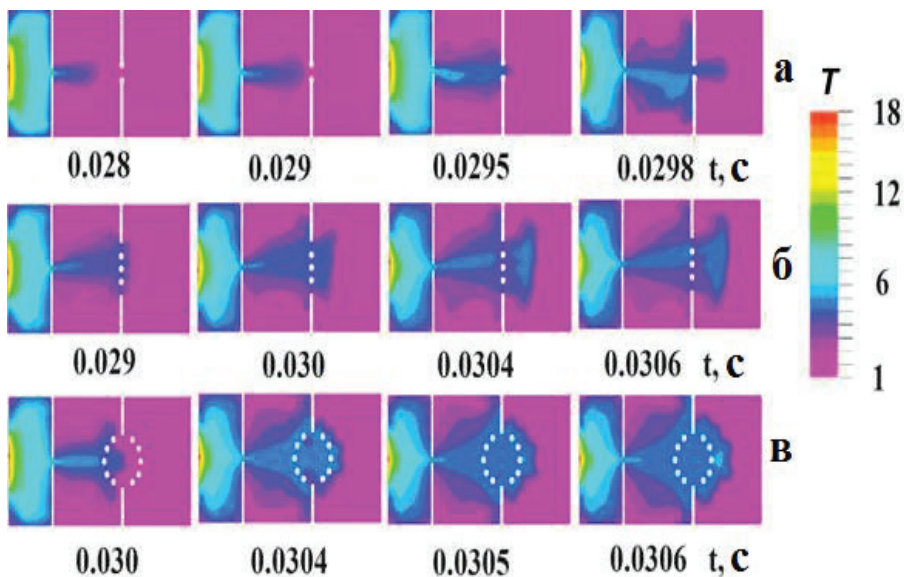


Рис. 15. Результаты численного моделирования процесса распространения пламени через сложное препятствие:

а – препятствие С; б – препятствие D; в- препятствие E.

Шкала безразмерной температуры T представлена справа.

Остановимся в заключение параграфа на возможностях анализа на основе уравнений Навье-Стокса в акустическом приближении. На рис.11.Пб Главы 3 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 (Глава 4, система уравнений (II)). 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. 16). 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 ξ - безразмерная координата (x, y) , а также условие конвективного теплообмена

$T_r = T - T_0$. Химическая реакция была представлена простейшим цепным механизмом (Глава 4, система уравнений (II)).

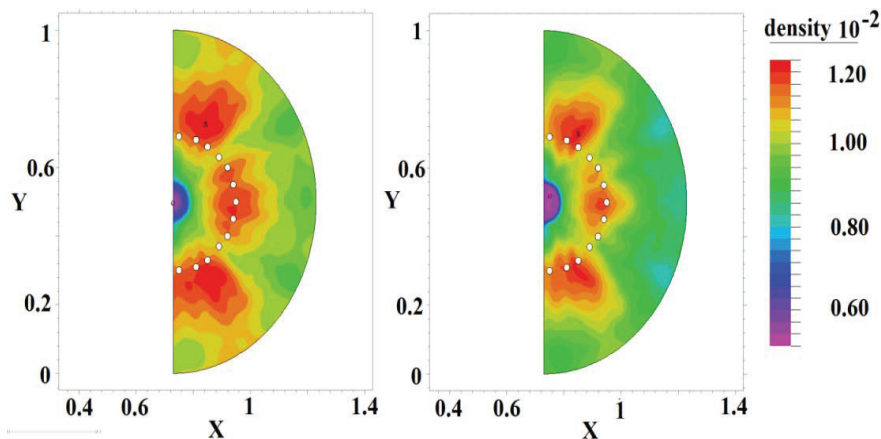


Рис. 16. Возникновение потоков газа в районе кругового сеточного препятствия после инициированного воспламенения в последовательные моменты времени через 0.05 с (слева направо). Расчёт на основе уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в акустическом приближении.

Из результатов расчёта, представленных на рис.16, 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 параграфе 2 Главы 3.

В этом параграфе приведены экспериментальные данные, которые могут являться аргументом в пользу существования масштабного эффекта при возникновении гидродинамической неустойчивости. Отметим предварительно, что процессы сгорания в больших объёмах вызывают большой интерес в последние десятилетия. Тесты в больших объёмах 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 работ 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 объёмах в присутствии сеточных препятствий находятся всё ещё 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, заключённом в круговое сеточное препятствие (рис. 17).

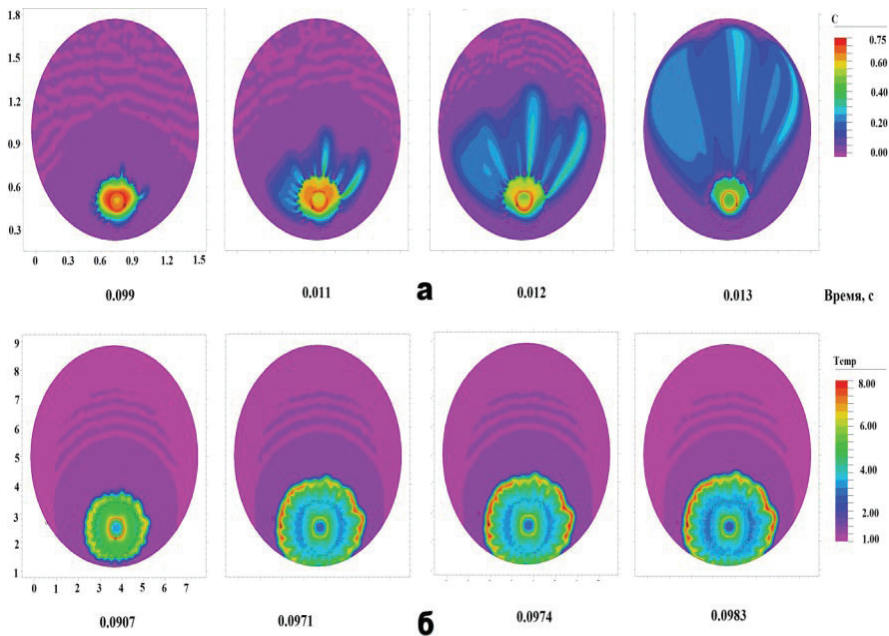


Рис. 17. Расчёт проникновения пламени через сеточное препятствие, масштаб модели а) в 5 раз меньше, чем модели б). На рис. а) приведено распространение фронта по концентрации исходного вещества.

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 для рис. 17, где ξ - безразмерная координата (x, y) , а также условие конвективного теплообмена $T_i = T - T_0$. Химическая реакция была представлена единственной реакцией Аррениуса (Глава 4, система уравнений (II)).

На рис. 18 приведены зависимости пути X , который проходит фронт пламени (оцениваемый по наибольшему значению координаты y на фронте температуры) после сеточного препятствия, от времени.

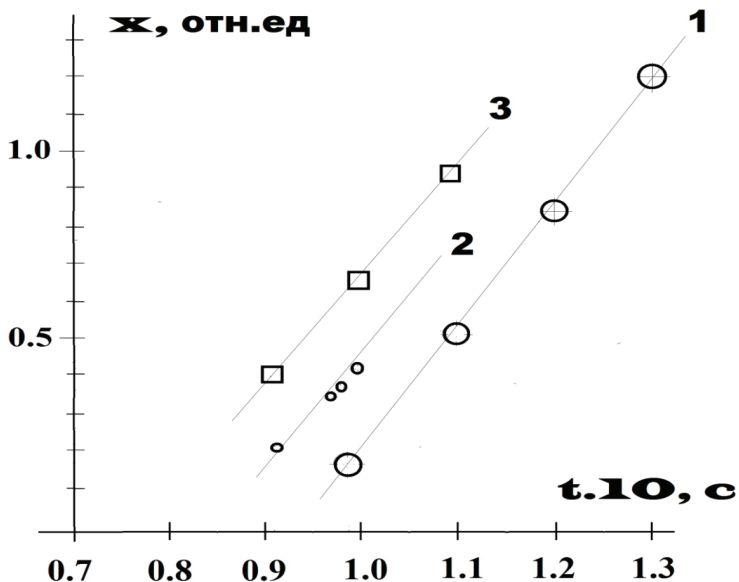


Рис. 18. Зависимости пути X , который проходит фронт пламени (оцениваемый по наибольшему значению координаты y на фронте температуры) после сеточного препятствия, от времени. 1 – рис. 16 а); 2 – рис. 16 б), все значения X поделены на масштабный коэффициент 5; 3 – рис. 16 а), но $n_{\xi} = 0$ на поверхности сетки.

Из рис. 18 (зависимости 1 и 3) видно, что при условии $n_{\xi} = 0$ на поверхности сетки (зависимость 3), то есть когда сетка химически инертна, пламя начинает распространяться вне сетки раньше, чем при условии $n = 0$ на поверхности сетки. В последнем случае сетка химически активна т.е. обеспечивает эффективную гибель активных промежуточных продуктов горения (зависимость 1). Полученный результат находится в качественном согласии с экспериментальными зависимостями, приведёнными на рис. 11 Пб и 13б Главы 4.

Из рис. 18 также следует, что скорости распространения фронта горения с учётом масштабного коэффициента практически одинаковы. Это означает, что в рамках

акустического приближения уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды 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 конфузур, 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, проведённое моделирование в малых объёмах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый вентиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двухсторонним 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 объёмах 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 ясным [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 подвергнуть 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 воздухом было выполнено в цилиндрической трубе, разделённой 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), соединённый с цилиндрическим реактором, может обеспечить значительное ускорение пламени при инициированном воспламенении бедной (15%-й) смеси водорода с кислородом вблизи предела детонации. Эти данные важны как для решения проблем взрывобезопасности, так и для разработки расчётных 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 одиночного 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 расчётов 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, но незначительна при распространении водородного пламени.

Ниже представлены результаты экспериментов по распространению пламени через препятствия с отверстиями сферической и прямоугольной формы, размещёнными 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 киносъёмки 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 CO_2 и K_2 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

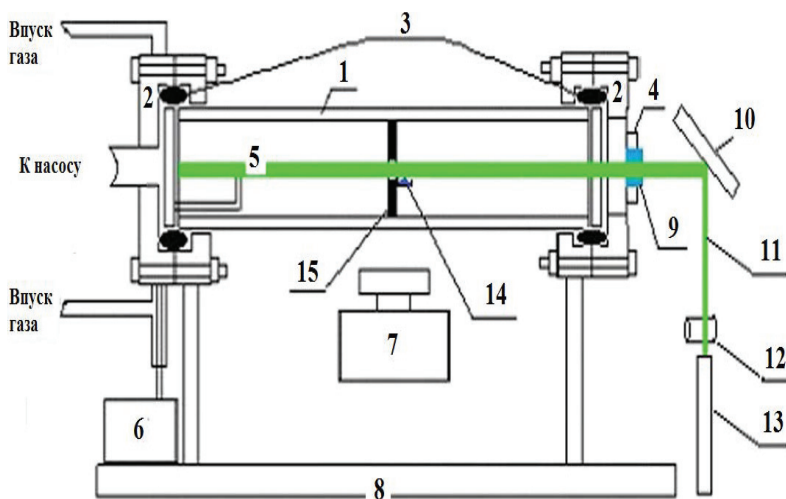


Рис. 19. Экспериментальная установка. (1) кварцевый реактор 14 см в диаметре и длиной 70 см, (2) шлюз из нержавеющей стали, (3) прокладка из витона, (4) дверца из

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).

. Реактор был зафиксирован в двух шлюзах из нержавеющей стали снабжённых 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. 19). 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 путём освещения плоским лазерным пучком ультрадисперсных частиц $MgCO_3$, уносимых с полки (14) потоком газа при распространении пламени слева направо (рис. 19). Горючую смесь (15.4% CH_4 + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kr) составляли предварительно; CO_2 добавляли, чтобы уменьшить скорость ФП и тем самым повысить качество съемки; 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. 19) цветной скоростной цифровой видеокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 с^{-1}) [13, 14]. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, а затем проводили его цифровую обработку [32]. В экспериментах использовали реактивы марки “хч”.

Последовательности видеок кадров проникновения пламени горючей смеси через круглые и прямоугольные отверстия приведены на рис. 20.

На рис. 20а представлены последовательности видеок кадров распространения пламени через прямоугольное отверстие шириной 7 мм. Как видно из рисунка, ФП не проникает через препятствие, что указывает на существование предела проникновения пламени по ширине щели, поскольку ФП проникает через щель шириной 10 мм (рис. 20в). 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. 20б), 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.20е (кадры 24, 25) в присутствии сетки на прямоугольном препятствии шириной 10 мм и длиной 65 мм наблюдается второй “скачок пламени”,

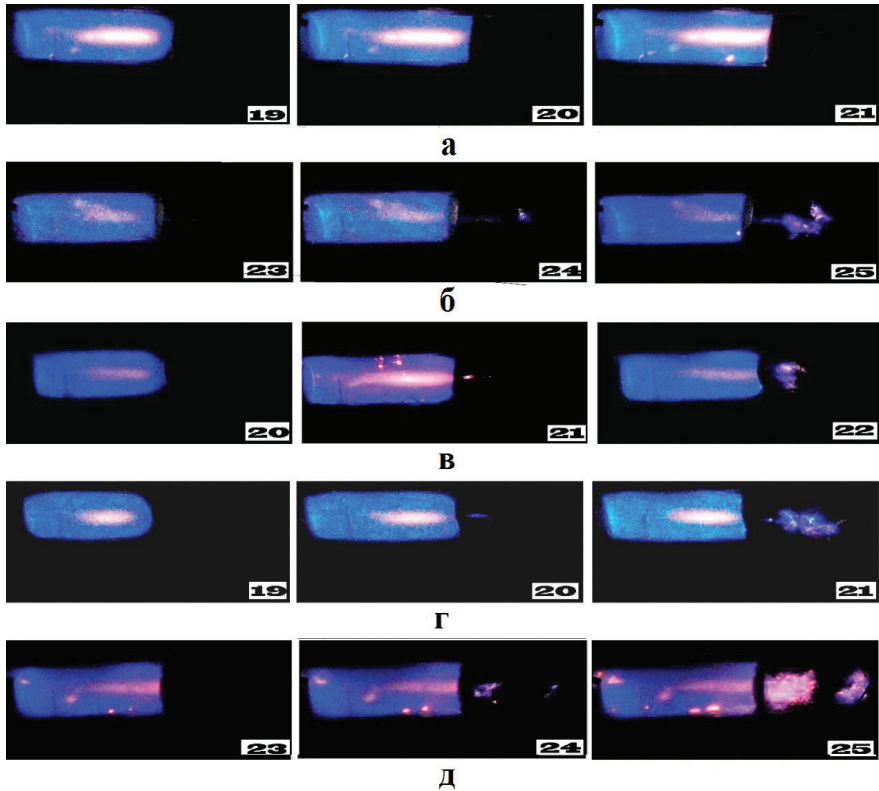


Рис. 20. а – скоростная съёмка распространения ФП через прямоугольное отверстие 7 мм шириной и 65 мм длиной,

б - скоростная съёмка распространения ФП через круглое отверстие 25 мм в диаметре,

в - скоростная съёмка распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена вертикально),

г - скоростная съёмка распространения ФП через прямоугольное отверстие 10 мм шириной и 65 мм длиной (щель расположена горизонтально)

д - скоростная съёмка 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 с⁻¹).

Отметим, что экспериментально наблюдается накопление свободных радикалов позади препятствия [7-9]. Смещение этих радикалов с непрореагировавшим газом, очевидно, повышает взрывоопасность смеси. Это указывает на необходимость учёта 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.19) частиц MgCO₃ плоским лазерным пучком после круглых и прямоугольных отверстий, представлены на рис. 21.

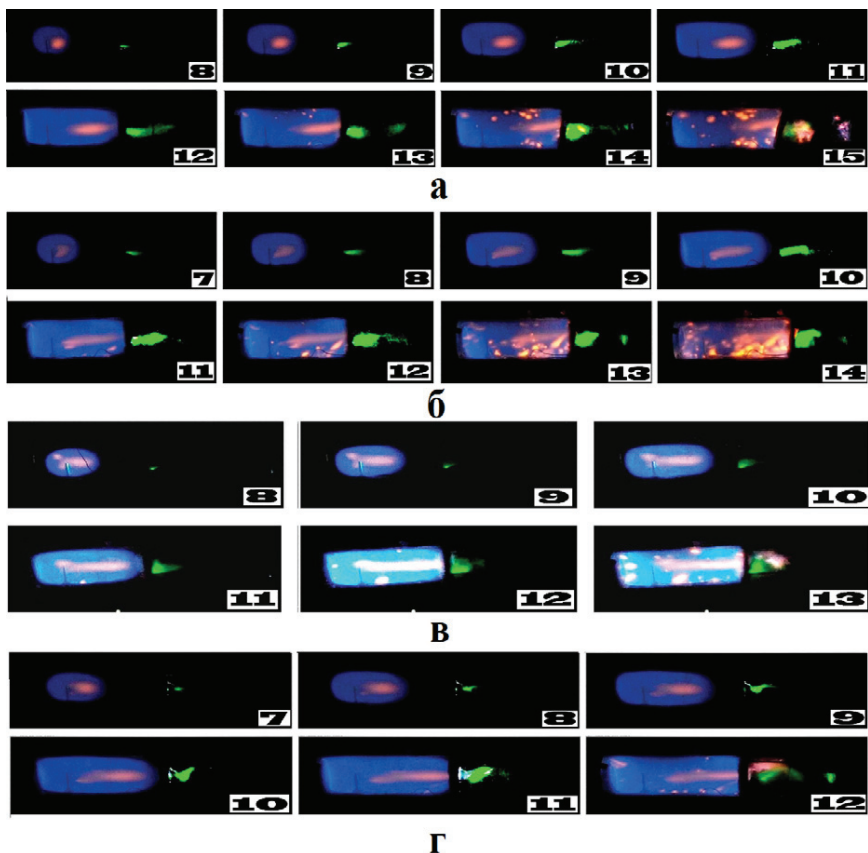


Рис.21. Скоростная киносъемка с визуализацией газового потока:

- а - 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).

Как видно из рис. 21а, 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. 21в и рис. 21д соответственно.

Начальное давление составляло 170 Торр. Цифра на кадре соответствует порядковому номеру кадра после искрового инициирования воспламенения (частота кадров - 300 с^{-1}).

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. 21в кадр 12, рис. 21г 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 проникновения ФП через круглые и прямоугольные отверстия. Из рис. 21 видно, что задолго до контакта ФП с препятствием мелкие частицы, освещенные лазерным пучком, уже начинают перемещаться (рис. 21а, кадр 8, рис. 21б, кадр 7, рис. 21в, кадр 8, рис. 21г, кадр 7), т.е. в газе позади препятствия формируется первоначально невозмущенная затопленная струя (рис.21в, кадры 8-10, рис. 21г 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 $v_R/v_0 = 0.96/(0.07x/R - 0.29)$. 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 ~ 4 ; для $x = 3$ это отношение составляет ~ 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. 20б и 20г), 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. 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 (FlexPDE 6.08, 1996-2008 Inc. [24]). Использовали простейший цепной механизм [16, 23, см. также Главу 4]. Результаты численного моделирования проникновения пламени через отверстие приведены на рис. 22. Граничные условия (включая отверстие) были $C_\xi = 0, u = 0, v = 0, p_\xi = 0, n_\xi = 0$ (рис. 22, I) $n = 0$ (рис.22 II), и условие конвективного теплообмена $T_t = T - T_0$ где ξ - безразмерная координата (x, y). Условием инициирования являлось $T = 10$ на правой границе канала; в канале находилось вертикально расположенное препятствие с осесимметричным отверстием.

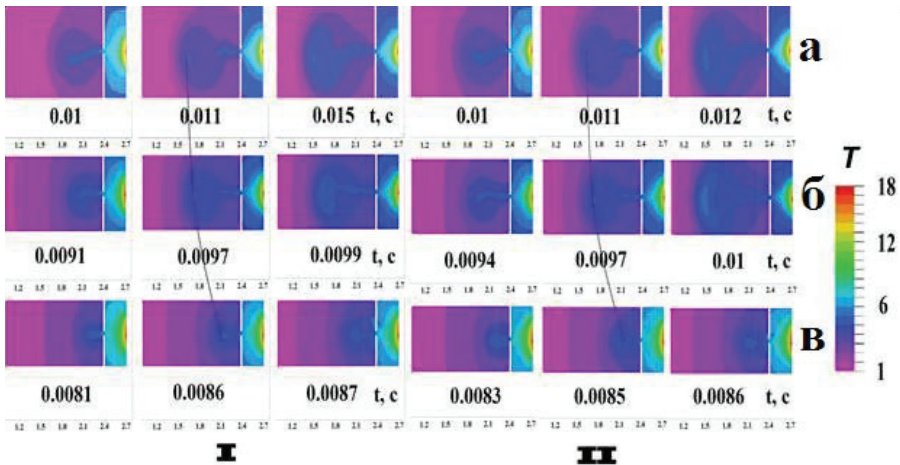


Рис. 22. Результаты расчёта процесса распространения пламени через отверстие, а, б, в – различные значения ширины канала (1, 0.8, 0.6 в безразмерных единицах соответственно):

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.

Как видно из расчетов, результаты вычислений для $n_{\xi} = 0$ (расчёт приведён на рис. 22 I) и $n = 0$ (расчёт приведён на рис. 22 II) показывают, что чем меньше ширина канала, тем короче “скачок пламени”.

Кроме того, в случае $n = 0$ (рис. 22 II) гибель активных центров горения происходит при каждом соударении промежуточной частицы со стенкой (т.н. диффузионная область обрыва цепей [22]), т.е. скорость гибели активных центров выше, чем для случая $n_{\xi} = 0$ (т.н. кинетическая область обрыва цепей [22], рис. 22 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.22, 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 пламён в условиях проникновения через препятствия. Возможности метода 4D спектроскопии.

Из приведенных выше последовательностей кадров видеосъёмки (см. рис. 7а кадр 23, а также результатов 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 “жёлтого” 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. 1б [47]), хотя пламя при начальной комнатной температуре в той же самой смеси и в том же самом реакторе синего цвета (“холодное” пламя, рис. 1а, б [47]).

Отметим, что голубой цвет пламени обусловлен излучением радикалов CH (431 нм) и, возможно, CH_2O (470 нм), желтый цвет горячего пламени вызван излучением возбуждённых атомов Na или недостатком окислителя, т.е. образованием сажи [12]. Считается [22], что в “голубом”, “холодном” пламени реализуется блок реакций окисления углеводорода до CO , а в “желтом”, “горячем” пламени реализуется следующий блок реакций окисления CO до CO_2 .

Это означает, что в экспериментах по прохождению пламени 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 эксперименты проводились на двух установках (см. рис. 23 и рис.24. На установке, показанной на рис. 23, исследовали процессы горения 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.23).

На установке, показанной на рис. 24, проводили видеосъемку горения одной цветной скоростной видеокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 - 1200 с^{-1}) 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).

Конструкция и схема использования гиперспектрометра ВИД-ИКЗ (типа *push broom*) [45, 46] и его модифицированного варианта подробно описаны в Главе 2 и Главе 4. Характеристики гиперспектрометров приведены в Таблице 1 Главы 4. Внешний вид обоих приборов, установленных на поворотном устройстве, приведён на рис. 23, а конструкция (одинаковая для обоих приборов) приведена в Главе 2.

На рис. 25 а,б приведён спектр (а) и временная развёртка спектра метано-кислородного пламени (б).

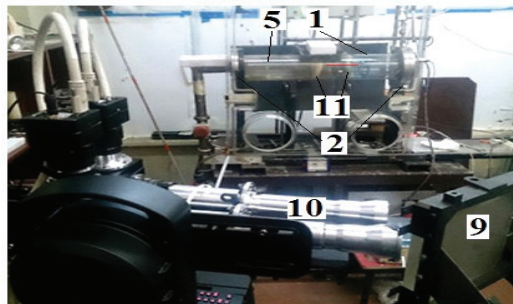
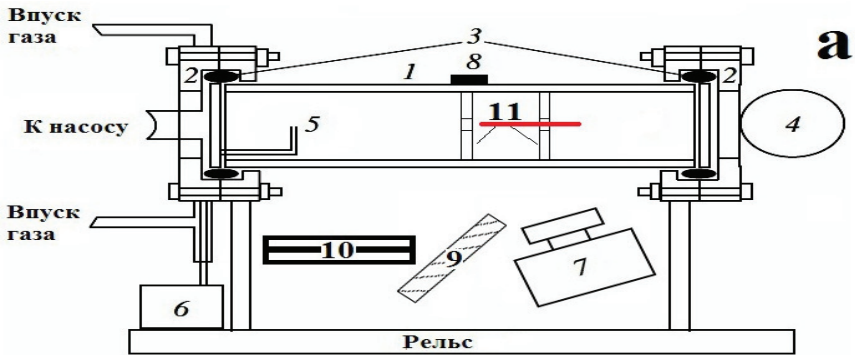


Рис. 23. Использование гиперспектрометров для изучения пламён: а) - (1) кварцевый реактор, (2) шлюзы из нержавеющей стали, (3) силиконовая прокладка, (4) дверца безопасности, (5) электроды искрового зажигания, (6) блок питания, (7) скоростная кинокамера, (8) микрофон, (9) – поворотное зеркало, (10) – блок гиперспектрометров, (11) – препятствия, б) и в) – фотографии установки. На рис. а) и б) красным цветом обозначена линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм.

Полосы в области 600 нм наблюдали в водородном пламени в [48]. В Таблице 4 Главы 4 из работы [48] приведено отнесение полос рис. 25 к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода и углеводородов.

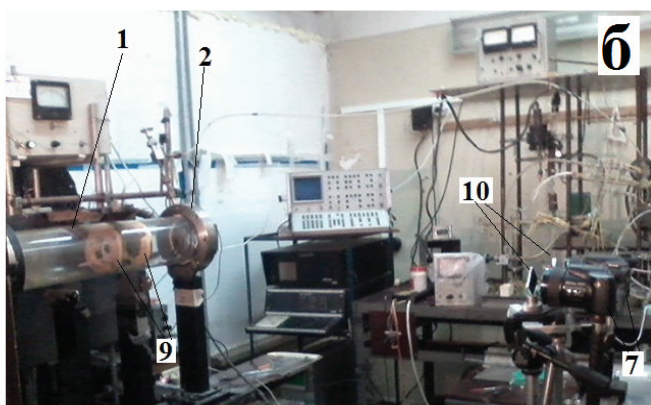
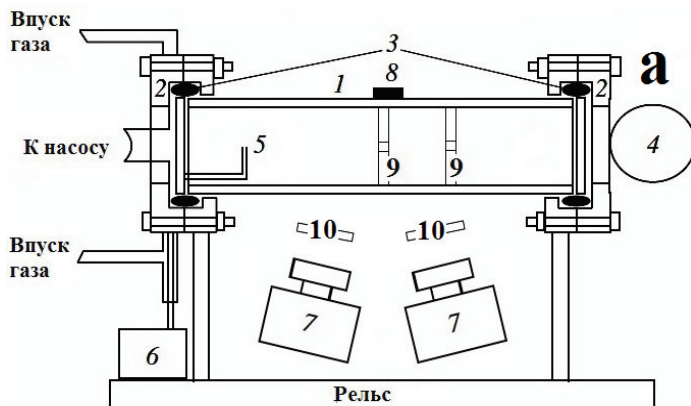


Рис. 24. Экспериментальная установка. а - (1) кварцевый реактор, (2) шлюзы из нержавеющей стали, (3) силиконовая прокладка, (4) дверца безопасности, (5) электроды искрового зажигания, (6) блок питания, (7) скоростная кинокамера, (8) микрофон, (9) – препятствие, (10) – интерференционный светофильтр,

б – фотография экспериментальной установки.

Спектр, приведённый на рис. 25, согласуется с литературными данными [22] и содержит полосы CH ($A^1\Delta-X^2\Pi$) 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 CH 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.

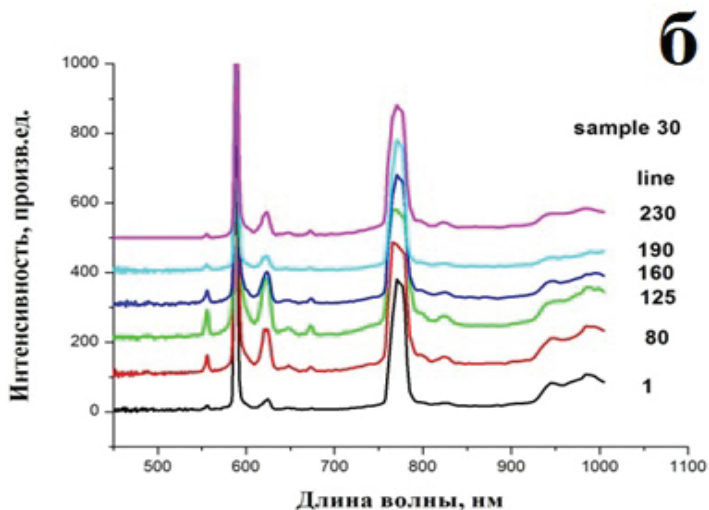
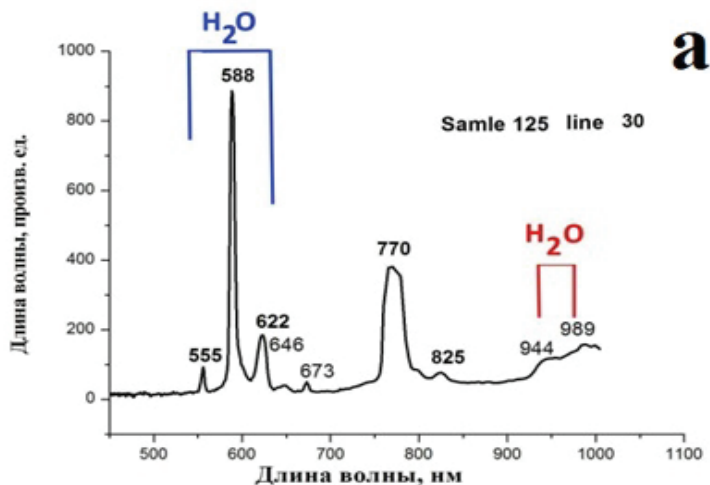


Рис. 25. Спектры излучения пламени смеси 15.4% ПГ + 30.8% O₂ + 46% CO₂ + 7.8% Кг после первого препятствия при начальном давлении 180 Торр.

а – x=125, y=30; б – x=30, y=80, 125, 160, 190, 230. Скорость регистрации 300 спектров/с.

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 пламёнам [22] связаны в данном случае с излучением из области, заполненной продуктами горения.

Из рис. 25б 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.

Установление закономерностей образования промежуточных частиц в низкотемпературной области горения (до препятствия), осуществляли также с использованием двух быстродействующих кинокамер Casio Exilim F1 Pro, снабжёнными интерференционными светофильтрами (рис. 23, а,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 для регистрации CH ($A^1 \Delta - X^2 \Pi$) (пропускание на максимуме 40%, ± 16 нм) и 520 нм для регистрации C_2 ($A^3 P_g - X^3 P_u$) (переход 0-0) (пропускание на максимуме 40%, ± 15 нм), чтобы установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц CH и C_2 . Также использовали комбинации стеклянных светофильтров для 435 нм (пропускание на максимуме 70%, ± 35 нм), 520 нм (пропускание на максимуме 35%, ± 60 нм) и 590 нм для линии атомов Na (пропускание на максимуме 70%, ± 25 нм), чтобы установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц и саморазогрева. Как известно, излучение атомов Na вызвано их термическим возбуждением [22], которое осуществляется при температуре пламени свыше 1200 °C [50].

На рис. 26 представлены результаты скоростной видеосъёмки проникновения пламени горючей смеси 15.4% ПГ + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Kг 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 CH (A^1

$\Delta-X^2$ П) б) и полосы C_2 ($A^3P_g - X^3P_u$) (переход 0-0) в), которые регистрируются с той же скоростью.

Из рис. 26 видно, что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов CH , радикалы C_2 в регистрируемых количествах наблюдаются только после первого препятствия.

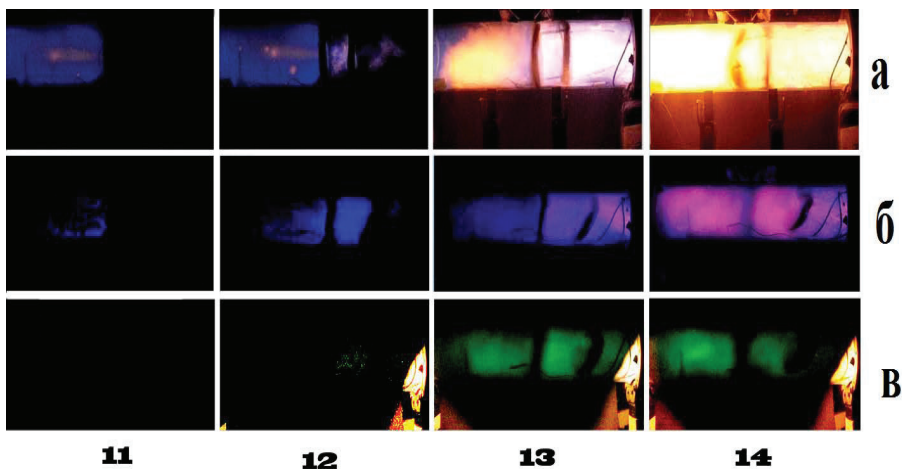


Рис. 26. Скоростная съемка распространения ФП горения смеси 15.4% ПГ + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр через комбинированное препятствие, состоящие из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным 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.

Из рис. 27, 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_2 в регистрируемых количествах, так и основное тепловыделение в процессе наблюдаются после первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока.

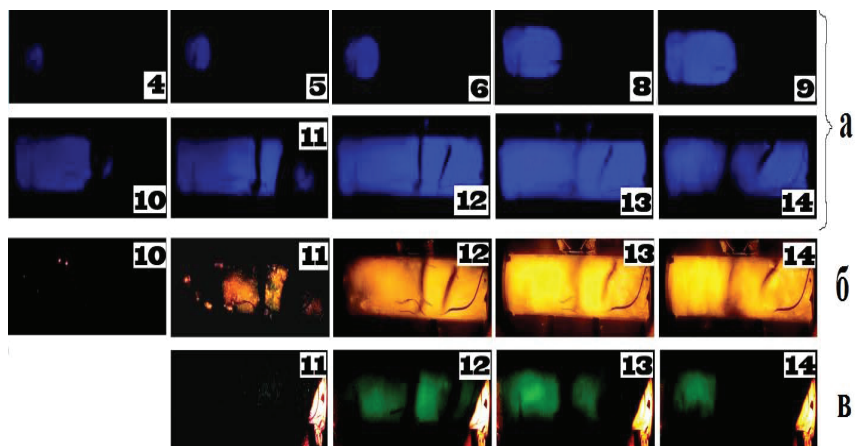


Рис. 27. Скоростная съемка распространения ФП горения смеси 15.4% ПГ + 30.8% O_2 + 46% CO_2 + 7.8% Кг при начальном давлении 180 Торр через комбинированное препятствие, состоящее из плоского препятствия диаметром 14 см с одиночным отверстием диаметром 25 мм и второго плоского препятствия с одиночным 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.

Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве “холодное” и “горячее” пламени в одном эксперименте. Этот результат также важен для верификации численных моделей горения метана.

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 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.

Экспериментально исследованы особенности проникновения фронта пламени через прямоугольные отверстия в сравнении с круглыми отверстиями 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" пламя 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. S.Chakraborty, A.Mukhopadhyay, S.Sen, *International Journal of Thermal Sciences*, 2008, 47, 84.
2. G.K. Hargrave, S.J. Jarvis, and T.C. Williams, *Meas. Sci. Technol.*, 2002, **13**, 1036.
3. V. Polezhaev, S. Nikitin, Thermoacoustics and heat transfer in an enclosure induced by a wall

- heating , 16th International Congress on Sound and Vibration, Kraków, Poland, 5–9 July 2009, p.2-8.
4. I.O. Moen, M.Donato, R. Knystautas and J.H. Lee, *Combust.Flame*, 1980, **39**, 21.
 5. S.S. Ibrahim and A.R. Masri, *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, 2001, **14**, 213.
 6. G.D. Salamandra, T.V.Bazhenova, I.M.Naboko, *Zhurnal Technicheskoi fiziki*, 1959, **29**, 1354 (in Russian).
 7. N. Ardey, F. Mayinger, Highly turbulent hydrogen flames, Proc. of the 1st Trabson Int. Energy and Environment Symp., Karadeniz Techn.Univ., Trabson,Turkey, 1996. 679
 8. B.Durst, N. Ardey, F. Mayinger, OECD/NEA/CSNI Workshop on the Implementation of Hydrogen Mitigation Techniques, Winnipeg, Manitoba. 1996, AECL-11762, 433.
 9. M.Jourdan, N. Ardey, F. Mayinger and M.Carcassi, Influence of turbulence on the deflagrative flame propagation in lean premixed hydrogen air mixtures, Heat Transfer, Proceedings of 11th IHTC, Kuongju, Korea, 1998, **7**, 295.
 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. Том 13, URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-11-02-001.pdf> C.1-17
 12. I. M. Naboko, N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii and V. I. Chernysh, Interaction of Spherical Flames of Hydrogen-Air and Methane-Air Mixtures in the Closed Reactor at the Central Spark Initiation with Closed Meshed Obstacles, *J Aeronaut Aerospace Eng*, 2013, 2:5, <http://dx.doi.org/10.4172/2168-9792.1000127>.
 13. N.M. Rubtsov, *The Modes of Gaseous Combustion*, Springer International Publishing, 2016, 302 P.
 14. Ideya M. Naboko, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Influence of an acoustic resonator on flame propagation regimes in spark initiated H₂ 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. F. Nicoud, Conservative High-Order Finite-Difference Schemes for Low-Mach Number Flows.

17. V.Akkerman, V.Bychkov, A.Petchenko, L.-E. Eriksson, Flame oscillations in tubes with nonslip at the walls, *Combustion and Flame*, 2006, V.145. P.675-687.
18. A.Majda, Compressible fluid flow and systems of conservation laws in several space variables, *Applied Mathematical Sciences*, vol. 53, Springer-Verlag, New York, 1984.
19. Д.И. Абугов, В.М. Бобылев, 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. C. Clanet, G. Searby and P. Clavin, Primary acoustic instability of flames propagating in tubes: cases of spray and premixed gas combustion, *J. Fluid Mech.*, 1999, 385, 157.
22. B. Lewis, G. Von Elbe, *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. G. Backstrom, *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis (Paperback)*, GB Publishing (2005), P 324.
25. Omar D. Lopez, Robert Moser and Ofodike A. Ezekoye, High-Order Finite Difference Scheme For The Numerical Solution Of The Low Mach-Number Equations. *Mecánica Computacional*, 2006, XXV, 1127.
26. N. M. Rubtsov, B.S. Septyarskii, I. M. Naboko, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov and K.Ya. Troshin, Non-steady propagation of single and counter flames in hydrogen–oxygen and natural gas–oxygen mixtures in closed cylindrical vessels with spark initiation in initially motionless gas, *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. Melvin R. Baer and Robert J. Gross, 2001, SANDIA REPORT, Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550.
31. Nickolai M.Rubtsov, Boris S.Septyarskii, Kirill Ya.Troshin, Victor I.Chrenysh, Georgii I.Tsvetkov, 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. Том 12, URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2011-12-23-002.pdf>
33. Erin Richardson, 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. Ya. B. Zeldovich, A. S. Companeets, Detonation Theory, Moscow.: Gostechizdat, 1955, 268 P. (in Russian).
35. J.E. Shepherd, Detonation in gases Proceedings of the Combustion Institute, 2009, V.32, P. 83–98.
36. Stephen B. Murray, Fundamental and Applied Studies of Fuel-Air Detonation - A Quarter Century of Large-Scale Testing at DRDC Suffield (Stephen. Murray @ drdc-rddc.gc.ca), 2010, DRDC Suffield, P.O. Box 4000, Station Main, Medicine Hat, Alberta, Canada T1A 8K6
37. Steven A. Orzag and Lawrence C. Kellst, J. Fluid Mech., 1980, **96**, 159.
38. Saric W.S., Reed H.L., Kerschen E.J., Annu. Rev. Fluid Mech., 2002, **34**, 291.
39. S.S. Ibrahim and A.R. Masri, *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, 2001, **14**, 213.
40. C. Clanet and G. Searby, *Combustion and flame*, 1996, **105**, 225.
41. N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii V. I. Chernysh and G.I.Tsvetkov, International Journal of Chemistry and Materials Research, 2014, **2**,102, <http://pakinsight.com/?ic=journal&journal=64>
42. G. N. Abramovich, Teoriya turbulentnykh struj (The theory of turbulent flows), 1960, Moscow, Ekolot, reprint, 2011 (in Russian).
43. V.V.Lemanov, V.I.Terechov, K.A, Sharov, A.A.Shumeiko, JETP Letters, 2013, 39, 89 (Pis'ma v ZhETF, 2013, 39, 34).
44. F. Durst, K. Haddad, O. Ertun, in Advances in Turbulence ed. Prof. B. Erkhardt, Proceedings of the 12th 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. Н.М. Рубцов, А.Н. Виноградов, А.П. Калинин, А.И. Родионов, К.Я. Трошин, Г.И. Цветков, Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D спектроскопии и цветной скоростной киносъемки, ИПМ им. А.Ю.Ишлинского РАН, Препринт № 1097, 2015.

47. Nikolai M.Rubtsov, Boris S.Seplyarskii, Kirill Ya.Troshin, Victor I.Chrenysh, Georgii I.Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure // *Mendeleev Comm.*, 2011, T.21, P.218-221.
48. Coheur 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 ($C_1 - C_6$) - воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки

Обнаружено, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при 1,75 атм смесей 30% метан + 70% водород + воздух ($\theta=0,9$, $T=317^{\circ}C$) и 30% пропан + 70% водород + воздух ($\theta=1$, $106^{\circ}C$), 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_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 $19 \div 35^{\circ}C$ при 1,75 атм; гистерезис отсутствует. Показано, что бедная ($\theta=0,6$) смесь 30 этан + 70% водород + воздух имеет самую низкую температуру предела воспламенения: $24^{\circ}C$ 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 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 (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси; только нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления $H + NO_2 \rightarrow 2OH$.

Ключевые слова: горение, воспламенение, палладий, гистерезис, 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 растёт в связи с широкими перспективами применения этой технологии при горении в системах производства электроэнергии [2-4], для уменьшения концентрации метана в воздухе [5]; в использовании каталитических конвертеров в транспортных средствах, чтобы уменьшить уровни выбросов вредных газов [6]. Актуален вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических дожигателей [7]. Существует также

большой интерес к каталитическому частичному окислению, приводящему к промежуточным продуктам, которые крайне важны при синтезе целевых промышленных соединений.

§1. Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъёмки

Механизм окисления водорода и углеводородов на благородных металлах к настоящему времени недостаточно понят. Эксперименты по изотопному обмену [8] показали, что при хемосорбции метана на благородных металлах образуются адсорбированные радикалы метил или метилен; их взаимодействие с адсорбированным кислородом может привести или к прямому окислению в углекислый газ и воду или к возникновению адсорбированного формальдегида [9]. До сих пор природа активной поверхности в целом неизвестна. В случае палладия окисление может происходить на самом металле, на поверхности оксида Pd (II), или даже на поверхности, частично покрытой сорбированным кислородом, причём одновременно. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [10], чем меньше размер кристаллитов палладия, тем с большей вероятностью они существуют в оксидной форме. Отметим, что в результате определённой степени превращения газового реагента может выделяться 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 PtO₂ уже разлагается при температуре выше 825 K. Из-за бóльшей стабильности PdO по сравнению с PtO₂ в случае содержащего Pd катализатора активной фазой является, скорее всего, PdO, в то время как в случае Pt катализатора активной фазой является Pt. Активность PdO выше, чем Pt; это обеспечивает более высокие степени превращения при использовании PdO. Контроль наличия PdO в газовой фазе, необходимый для установления механизма катализа, осложнён тем, что спектроскопические данные о PdO разрознены и противоречивы [12 - 14]. В [15]

представлены спектры излучения PdO, полученные при пиролизе полимерных комплексов (PtCl₂) при возбуждении на длине волны 355 нм. Таким образом, появление и участие химически активной поверхности в газовом горении значительно усложняют понимание процесса не только из-за возникновения новых управляющих параметров, но и сложностей при регистрации молекул или частиц катализатора.

Напомним, что гиперспектрометры, которые используются в этой главе и которые рассмотрены в предыдущих главах, являются приборами, которые позволяют осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и излученного излучения, с получением его спектра в широком диапазоне длин волн [16, 17]. Гиперспектрометр даёт возможность изучения временных характеристик процессов, происходящих на узкой полосе исследуемой поверхности. Т.е. 4D размерность образуется координатой x , спектральной координатой – длиной волны λ , интенсивностью спектральной линии I и временем t . В работе [18] была продемонстрирована возможность изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования.

В качестве дистанционного изучения различных процессов в настоящей книге используется также скоростная киносъёмка. В работах [19, 20] применялся метод скоростной цветной фотосъёмки для изучения инициированного искрой воспламенения водородо-воздушных и пентано-воздушных смесей. Этот метод позволяет визуализировать распространение фронта пламени и обнаруживать особенности процессов горения, в частности, переход гладкого фронта пламени в ячеистую структуру.

Данный параграф посвящен выявлению закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим палладием, в том числе с использованием оптико-электронного комплекса на основе гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъёмки.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в нагреваемом горизонтальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 25 см в длину и диаметром 12 см, оборудованном тангенциальным газовым входом, разборными крышками и оптическим кварцевым окном в одном из покрытий (рис. 1). В экспериментах, 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 (смотри также параграф 5 Главы 3).

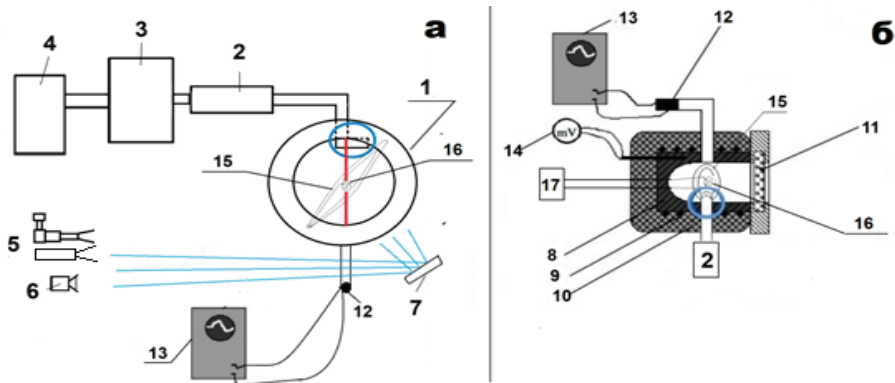


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки, вид с торца (а) и вид сбоку (б). Красным цветом указана линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. (1) реактор, (2) электромагнитный клапан, (3) буферный объём, (4) баллон с газовой смесью, (5) гиперспектрометр, (6) цифровая видеокамера, (7) поворотное зеркало, (8) внутренняя асбестовая изоляция, (9) нагреватель, (10) внешняя асбестовая изоляция, (11) оптическое окно, (12) датчик давления, (13) АЦП преобразователь и компьютер для получения и накопления данных, (14) милливольтметр для снятия показаний термопары, (15) алюминиевое кольцо для предотвращения циркуляции газа, (16) Pd спираль, (17) мост Уитстона. Синим кругом отмечен узел тангенциального ввода газа в реактор.

Точность измерений температуры составляла 0.3 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 инициирования воспламенения горючей смеси. Также проволоку подключали в качестве плеча моста Уитстона, что

позволяло контролировать её среднюю температуру. Перед каждым опытом реактор откачивали до 0.1 Торр. Общее давление в реакторе и давление в буферном объёме контролировали манометром. Использовали химически чистые газы и 99.85% Pd.

Регистрация воспламенения и распространения ФП осуществлялась через оптическое окно гиперспектрометрами ВИД-ИКЗ (см. Главы 2, 4), БИК, а также цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров -1200 с^{-1} при разрешении 336×96 пикселей, 600 кадров в секунду при разрешении 432×192 пикселей или 300 кадров в секунду при разрешении 512×384 пикселей) или PHANTOM (частота кадров -4000 с^{-1} 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 диспергирующего элемента используется дифракционная решетка. Подробное описание строения используемых гиперспектрометров и методы изучения процессов горения и взрыва, совместно с использованием скоростной цветной киносъёмки можно найти в Главе 2.

Результаты и обсуждение

На рис. 2а приведены типичные результаты одновременной регистрации изменения давления (а) и изменения сопротивления Pd проволоки (б, в) при воспламенении смеси 40% H_2 воздух при 128°C при $P_0 = 1$ атм. Как видно из рис. 2а, общее давление в реакторе достигает 1 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа. Поскольку палладиевая проволока не прогревается однородно за счёт 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 результат эксперимента состоит в том, что температура реактора при воспламенении смеси 40% H_2 - воздух над Pd (108°C , 1 атм) по крайней мере на $\sim 160^0$ меньше, чем над поверхностью Pt (260°C , 1 атм, 40% H_2 - воздух) [21]. Отметим, что разогрев, регистрируемый на Pd проволоке (360°C , рис. 2а)

недостаточен для термического инициирования воспламенения смеси 40%Н₂ – 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 Н₂ –воздуха и (80% Н₂ + 20% СН₄)_{стехиом} + воздух было исследовано над Pd проволокой (рис.2б,в). Точно так же, как в случае Pt, Pd раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности Pd. Видно, что в присутствии Pd проволоки, ячеистая структура фронта пламени не наблюдается по сравнению с результатами, полученными на поверхности Pt [22]. Это происходит из-за большей стабильности PdO по сравнению с диоксидом платины PtO₂, который распадается уже при 500⁰ С, и является очень нестабильным соединением [22].

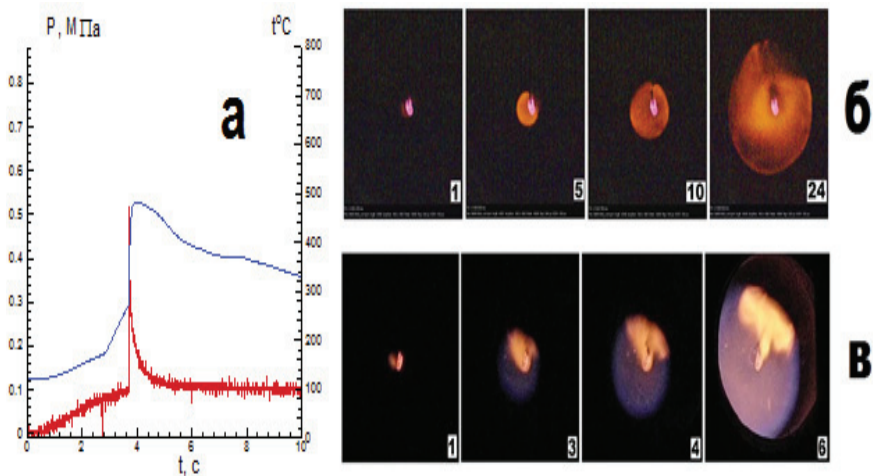


Рис.2. а) Одновременная регистрация разогрева и средней температуры Pd проволоки при инициировании палладием воспламенения смеси 40%Н₂ с воздухом . $T_0=128^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.08$ атм;

б) последовательность видеок кадров инициированного воспламенения смеси 40% Н₂ с воздухом . $T_0=120^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.25$ атм, 600 кадров/с;

в) последовательность видеок кадров инициированного воспламенения стехиометрической смеси $(80\% \text{H}_2 + 20\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$. $T_0=190 \text{ } ^\circ\text{C}$, $P_0=1.17 \text{ атм}$, 600 кадров/с.

Чтобы выявить вклад поверхностных реакций (включая те, которые ответственны за нагревание Pd проволоки), экспериментально определили температурную зависимость концентрации водорода на пределе воспламенения. Пределы воспламенения стехиометрических смесей $6 \div 40\% \text{H}_2 + \text{воздух}$ (обозначенные крестиками) и $(20 \div 60\% \text{H}_2 + 80 \div 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ представлены на рис. 3а. Как видно, Pd проволока поджигает смесь $40\% \text{H}_2 - \text{воздух}$ в реакторе, который нагрет только до $70 \text{ } ^\circ\text{C}$. Для сравнения, воспламенение той же смеси Pt проволокой требует нагревания до $260 \text{ } ^\circ\text{C}$ [21]. Кроме того, как видно из рисунка, минимальная концентрация H_2 на пределе составляет приблизительно 5%, что очень близко к концентрационному пределу воспламенения H_2 при атмосферном давлении при инициировании искрой [23, 24]. Это означает, что CH_4 в смесях $\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{воздух}$ реагирует только в газовой фазе, а не на поверхности Pd. Отметим также, что Pt проволока того же самого размера при температурах реактора до $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ не зажигает ни одну из смесей $(20 \div 60\% \text{H}_2 + 80 \div 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$.

Наоборот, Pd проволока зажигает смеси $(\text{H}_2 30 \div 60\% + 70 \div 40\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ (кружки на рис. 3а). Однако смесь $(20\% \text{H}_2 + 80\% \text{CH}_4)_{\text{стехиом}} + \text{воздух}$ при температурах до $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ зажечь Pd проволокой не удалось, вероятно, потому что концентрация H_2 в смеси (2.2%) оказалась ниже, чем концентрационный предел воспламенения водорода [23,24].

Зависимость доли H_2 в горючих смесях от температуры в координатах Аррениуса представлена на рис. 3б. Как видно из рисунка, эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета Statistica 9 программы (Statsoft).

Из рис. 3б мы можем прийти к заключению, что зависимость для смесей $\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{воздух}$ определяется только долей H_2 в смеси. Мы ограничились $40\% \text{H}_2$ в смеси, потому 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 $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, нижний предел воспламенения (отмечен нижним индексом lim) при низких давлениях: $2k_2 (\text{O}_2)_{\text{lim}} = k_4$ т.е. $(\text{O}_2)_{\text{lim}} = 1/2 (\text{H}_2)_{\text{lim}} = k_4/k_2$, где k_4 – константа скорости гетерогенного обрыва активных центров горения (слабо зависящая от температуры) и k_2 – активированная константа скорости разветвления (16.7 ккал/моль [25]).

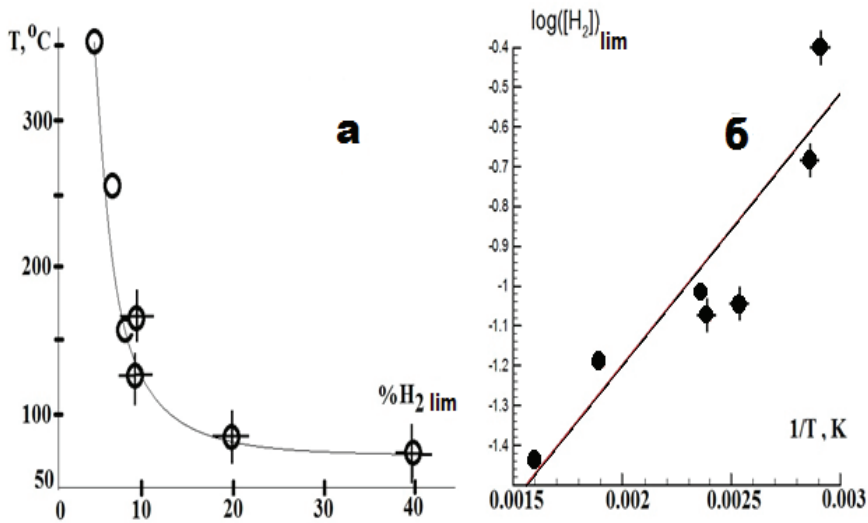


Рис. 3. а) Экспериментальная зависимость температуры воспламенения на концентрационном пределе от содержания водорода в смеси, крестики относятся к смеси водород-воздух;

б) Зависимость а) в Аррениусовых координатах.

Таким образом, мы получаем зависимость Аррениуса $\ln (H_2)_{\text{lim}}$ 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 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ 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 ~ 3.5 ккал/моль. Полученная приблизительная величина E наряду с результатами, представленными на рис. 3а, б, может использоваться в практическом применении для оценки воспламеняемости смесей $H_2 - CH_4 -$ воздух в присутствии металлического палладия.

Из рис. 2б, 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. 4а, б, в приведены оптические и ИК спектры излучения пламени водорода и смеси $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{\text{стехиом}} +$ воздух, экспериментов с металлической Pt [21]. Это означает, что в случае Pd разветвление может иметь гетерогенную природу, потому что эффективная энергия активации близка к ~ 3.5 ккал/моль.

Из рис. 3б, 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. 4а, б, в приведены оптические и ИК спектры излучения пламени водорода и смеси $(80\%H_2 + 20\%CH_4)_{\text{стехиом}} +$ воздух, зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (красная линия, рис. 1а).

Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов $OH \ A^2\Sigma - X^2\Pi$ в ультрафиолетовой области при 306 нм [24]. Приведён спектр горения стехиометрической смеси пентана с воздухом + 10% CO_2 . В этом спектре наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламёнам [24] и полосы паров воды 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, приведённые в [28] и в настоящей работе, регистрировали в одном и том же реакторе с помощью одной и той же гиперспектральной методики.

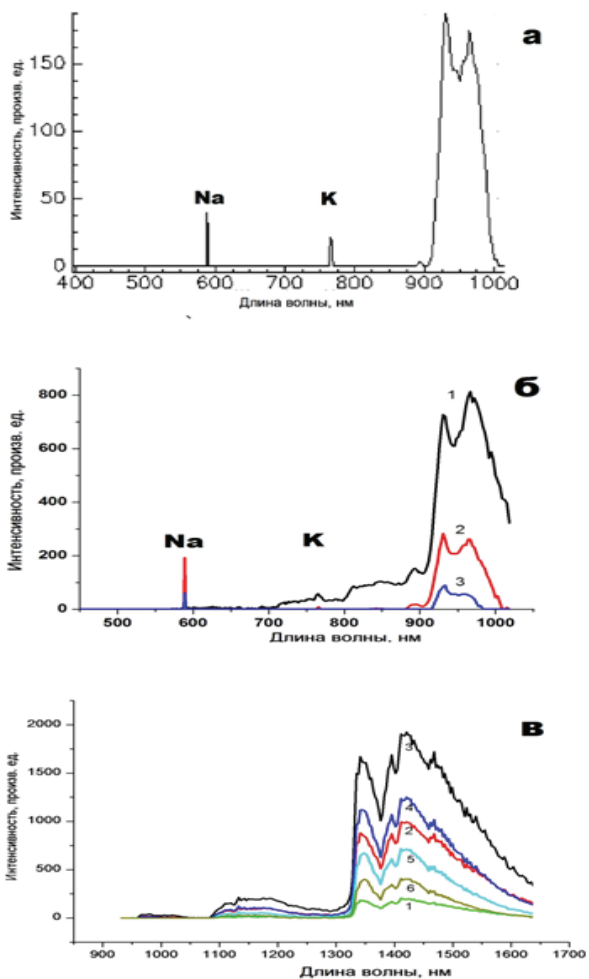


Рис. 4. а) – Спектр излучения горения смеси 40%Н₂ + воздух, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 30 кадров/с;

б) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси (80%Н₂ + 20%СН₄) стехиом + воздух от времени, гиперспектрометр ВИД-ИК-3, 300 кадров/с;

в) - Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 40%Н₂ + воздух от времени, гиперспектрометр БИК , 300 кадров/с. Спектры излучения горения смеси 40%Н₂ + воздух в этой спектральной области качественно не отличаются.

С увеличением номера спектра время растёт.

Из рис. 4а, б следует, что основными особенностями спектров пламени 40%Н₂ + воздух, инициированных палладием в видимой области, по сравнению с оптическими спектров излучения водородного пламени, инициированного платиновой проволокой и искровым разрядом ([28], рис. 13 а) являются:

а) отсутствие системы эмиссионных полос в области 570 – 650 нм, отнесённых в [30] к Н₂O*. 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 ОН-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 возбуждённых молекул Н₂O. Ранее мы показали [31], что каталитическая активность поверхности палладия в реакции горения водорода выше, чем поверхности платины, а именно наряду с инициированием газового горения, имеет место быстрая каталитическая реакция окисления водорода на горячей поверхности Pd. Именно эта реакция может приводить к образованию дополнительного количества возбуждённых молекул воды.

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе.

Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%Н₂ - воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) на ~ 200 °С меньше, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение смесей (Н₂ на 30÷60% + 70÷40%СН₄)_{стехиом} + 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±1 ккал/моль, что характерно для поверхностного процесса. Это указывает на значимую роль темновой реакции расходования Н₂ и О₂ на Pd, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях. Наличие этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Установлено, что в присутствии лейкосапфира система эмиссионных полос H_2O^* в области 570 – 650 нм отсутствует, дано возможное объяснение этого явления. Предложено объяснение возникновения дополнительного источника возбуждённых 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 развитии водородной энергетики.

Очевидно, что использование горения заранее перемешанных смесей является одним из многообещающих методов выполнения строгих требований по ограничению нежелательной эмиссии NO_x при производстве энергии в т.ч. в двигателях внутреннего сгорания [35, 36]. Уменьшение температуры горения, которое обеспечивается при использовании бедных смесей, может значительно уменьшить эмиссию 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 ухудшению стабильности камер сгорания [37].

Природные газы, представляющие собой, прежде всего, метан, могут содержать от нескольких процентов до 18% других газов, в зависимости месторождения [33, 37]. Этими примесями являются обычно углеводороды C_2 и C_3 - этан и пропан. Изменения состава природного газа могут вызвать изменения в химии его горения и эмиссии 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.

Существует необходимость в разработке катализаторов, которые обеспечивают окисление при низких температурах (< 300 °С), 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/Al₂O₃ не наблюдается для всех топлив, в результате горения которых образуются пары воды. Водород весьма стабильно окисляется на Pd/Al₂O₃. 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%Н₂ - 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%Н₂ + 70÷40%СН₄) + воздух ($\theta = 1$, θ 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 рекомбинаторах на АЭС, потому что каталитические частицы как центры воспламенения, возникающие при термическом разложении лабильного оксида (PtO₂), не могут появиться в газовой фазе [42].

Экспериментальное значение эффективной энергии активации процесса воспламенения водородо-воздушных смесей над поверхностью металлического палладия оценено как 3.5 ± 1 ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов. Это указывает на значимую роль темновой реакции окисления водорода, наблюдаемой над поверхностью палладия при низких давлениях [31]. Очевидно, что протекание этой реакции уменьшает вероятность случайного взрыва по сравнению с Pt.

Параграф посвящен установлению особенностей горения топлив, содержащих смеси водород - углеводород (С₁ - С₆, а именно, СН₄, С₂Н₆, С₃Н₈, С₄Н₁₀, С₅Н₁₂, С₆Н₁₄) с $\theta =$

Точность измерения температуры составляла 0.3К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени осуществляли с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 600 с⁻¹). Видеофайл сохраняли в памяти компьютера, затем проводили его покадровую обработку [42]. Откачанный и нагретый реактор быстро заполняли исследуемой газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Предел воспламенения определяли как среднее из двух близких температур при данном давлении; при более высокой температуре воспламенение происходило, при более низком воспламенение отсутствовало. Для быстрого открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Для регистрации давления при напуске и горении газа использовали емкостной датчик давления. 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%CH₄ +70%H₂+воздух и 30%C₂H₆ +70%H₂+воздух при $\theta = 0.6 \div 0.9$, и давлении 1,75 атм представлены на рис. 6 а, б. Точно так же, как в случае Pt [31, 41, 42], палладиевая проволока раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на поверхности металлического палладия. Как видно из рисунка, в бедных смесях наблюдается ячеистая структура фронта пламени: термодиффузионная неустойчивость бедного топливом пламени приводит к возникновению ячеистых структур [43, 44].

На рис. 7 приведены результаты одновременной регистрации изменения давления и изменения сопротивления палладиевой проволоки (пропорционального саморазогреву) во время воспламенения при P = 1,75 атм смесей а) 30%C₂H₆ +70%H₂+воздух, $\theta = 0.6$, 39 °С и б) 30%C₆H₁₄ + 70%H₂ + воздух, $\theta = 1.2$, 36 °С.

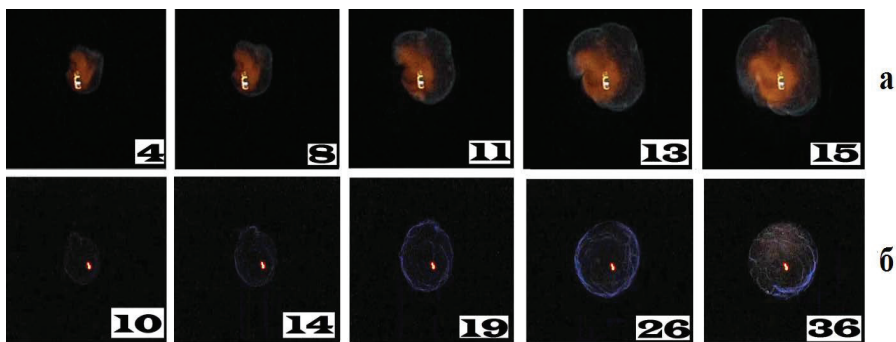


Рис. 6. а) Скоростная регистрация инициирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смесях а) $70\%CH_4 + 30\%H_2 + \text{air}$, $\phi = 0.7$, $P = 1,75 \text{ атм}$, $270 \text{ }^\circ\text{C}$, 600 s^{-1} ; б) $30\%C_2H_6 + 70\%H_2 + \text{air}$, $\theta = 0.6$, $P = 1,75 \text{ атм}$, $390 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 c^{-1} . Числа на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения.

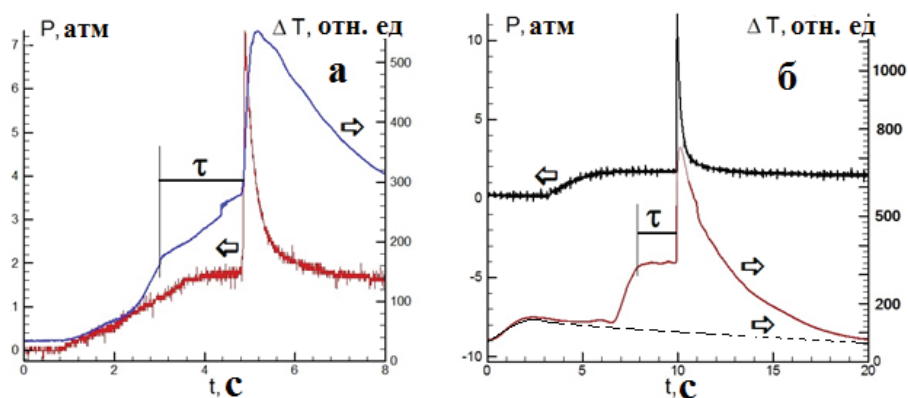


Рис. 7. Одновременная регистрация изменения давления и сопротивления палладиевой спирали во время воспламенения

а) $30\%C_2H_6 + 70\%H_2 + \text{воздух}$, $\theta = 0.6$, $P = 1.75 \text{ атм}$, $39 \text{ }^\circ\text{C}$

б) $30\%C_6H_{14} + 70\%H_2 + \text{воздух}$, $\theta = 1.2$, $P = 1.75 \text{ атм}$, $36 \text{ }^\circ\text{C}$. Задержка воспламенения τ обозначена на рисунке. Пунктирная кривая на рис. 7б - изменение сопротивления палладиевой спирали при напуске в реактор смеси $30\% \text{ Ag} + 70\%H_2 + \text{воздух}$ до 1.75 атм .

Поскольку Pd фольга нагревается неоднородно [42], то зависимость сопротивления от времени, которая представляет относительную температуру, несколько “запаздывает” по сравнению с киносьёмкой. 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.7 показывает изменение в сопротивлении палладиевой спирали при напуске в реактор смеси 30% + 70%Н₂ + воздух. Таким 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. 7, общее давление в реакторе достигает 1.75 атм до момента воспламенения, т.е. воспламенение происходит после завершения напуска газа в случаях а) и б). Период задержки воспламенения τ для смеси 30%С₂Н₆ + 70%Н₂ + воздух составляет ~ 2 с; τ составляет 8 с при 24 °С 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%С₂Н₆ + 70%Н₂ + воздух с $\theta=0.6$ имеет наиболее низкую температуру предела воспламенения: 24 °С при 1 атм.

Было показано, что смеси 30%СН₄ + 70%Н₂ + воздух и 30%С₃Н₈ + 70%Н₂ + 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%СН₄ + 30%Н₂ + воздух (рис. 8а) и 30%С₃Н₈ + 70%Н₂ + воздух (рис. 8б) от количества последовательных воспламенений при P = 1.75 атм.

Как видно из рисунка, температура воспламенения в «свежем» реакторе (подход снизу: прежде воспламенений в реакторе не было) составляет ~ 315 °С 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 °С при $\theta = 0.7$ после 7 воспламенений. Было показано, что процесс обратим: после обработки реактора кислородом (1 атм О₂ в течение 2 мин) предел воспламенения возвращается к своему начальному значению ~ 315 °С. Подобные зависимости наблюдались также в случае воспламенений смеси 30%С₃Н₈ + 70%Н₂ + воздух (рис. 8б).

Температура предела воспламенения в «свежем» реакторе составляет $\sim 108^\circ\text{C}$ при $\theta=1$. Во время последующих воспламенений того же соединения температура предела воспламенения уменьшается и составляет 30°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 $\sim 108^\circ\text{C}$.

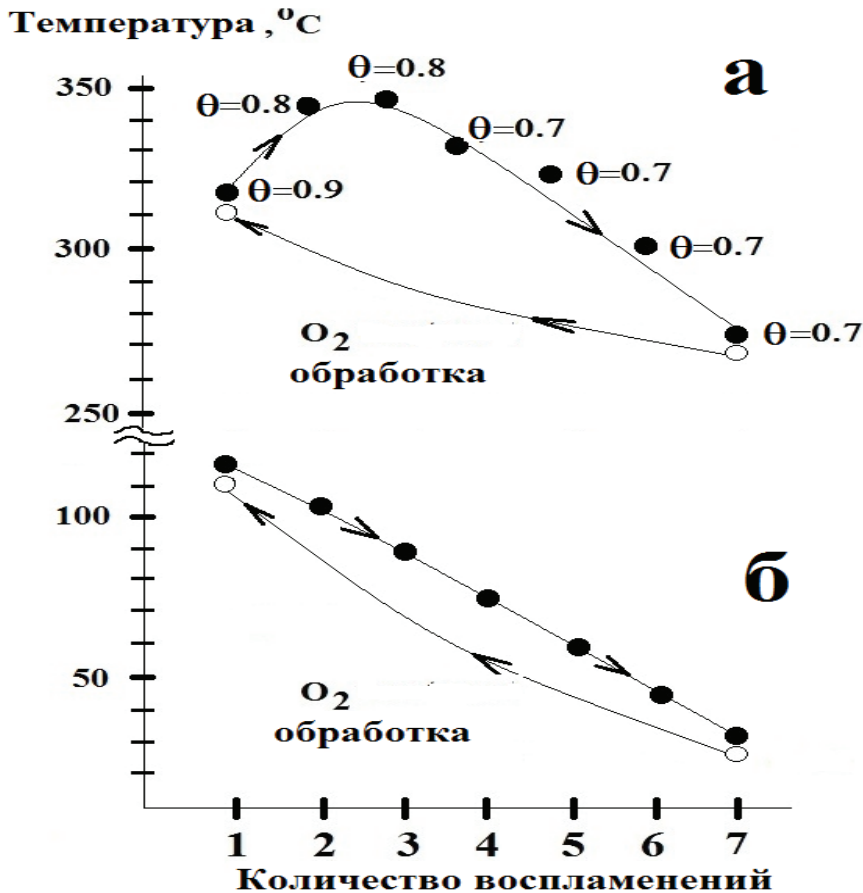


Рис.8. Зависимость воспламеняемости смесей а) $30\%\text{CH}_4 + 70\%\text{H}_2 + \text{воздух}$, б) $30\%\text{C}_3\text{H}_8 + 70\%\text{H}_2 + \text{воздух}$ $\theta=1$, от количества последовательных воспламенений.

$P = 1.75$ атм. Заполненные кружки – воспламенение, пустые кружки – воспламенения нет.

Таким образом, наблюдаемое явление представляет собой гистерезис; его причиной могут являться обратимые изменения поверхности палладия и, следовательно, активности катализатора.

Отметим, что обратимые изменения поверхности палладия наблюдаются только для топлив H_2 - метан и H_2 –пропан; для других исследованных смесей эффект гистерезиса отсутствует. Это означает, что предел воспламенения над палладием определяется также особенностями кинетического механизма окисления углеводорода. Температуры на нижнем пределе воспламенения для этих смесей при общем давлении 1,75 атм представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Пределы воспламенения для смесей 70% H_2 + 30% (C_2 , C_4 - C_6) при 1,75 атм

Горючее	30% C_2H_6 +70% H_2 $\theta = 0.6$	30% C_4H_{10} +70% H_2 $\theta = 1.1$	30% C_5H_{12} +70% H_2 $\theta = 1.2$	30% C_6H_{14} +70% H_2 $\theta = 1.2$
Температура на пределе воспламенения, $^{\circ}C$	20	28	24	36

Для оценки эффективной энергии активации брутто-реакции для смесей, которые не проявляют особенностей, связанных с обратимыми изменениями активности катализатора, были получены температурные зависимости периодов задержки воспламенения. Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса для воспламенения смесей 30% (C_2H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14}) + 70% H_2 + воздух представлены на рис. 9.

Как видно из рис. 9, эти зависимости могут быть аппроксимированы прямой линией (коэффициент корреляции 0.98). Данные были обработаны с использованием пакета программ Statistica 9 (Statsoft). Полученное из рис. 9 экспериментальное значение эффективной энергии активации брутто-процессов составляет $E = 2.4 \pm 1$ ккал/моль, которое характерно для поверхностного процесса [25].

Это значение очень близко к полученному в предыдущем параграфе из зависимости содержания H_2 в смесях H_2 – воздух и H_2 + CH_4 + воздух от температуры (3.5 ± 1 ккал/моль). Отсюда можно прийти к заключению, что температурная зависимость для смесей 30% (C_2 , C_4 , C_5 , C_6) + 70% H_2 + воздух определяется только содержанием H_2 в смеси, как это показано для смеси H_2 – воздух и H_2 – CH_4 – воздух в [41].

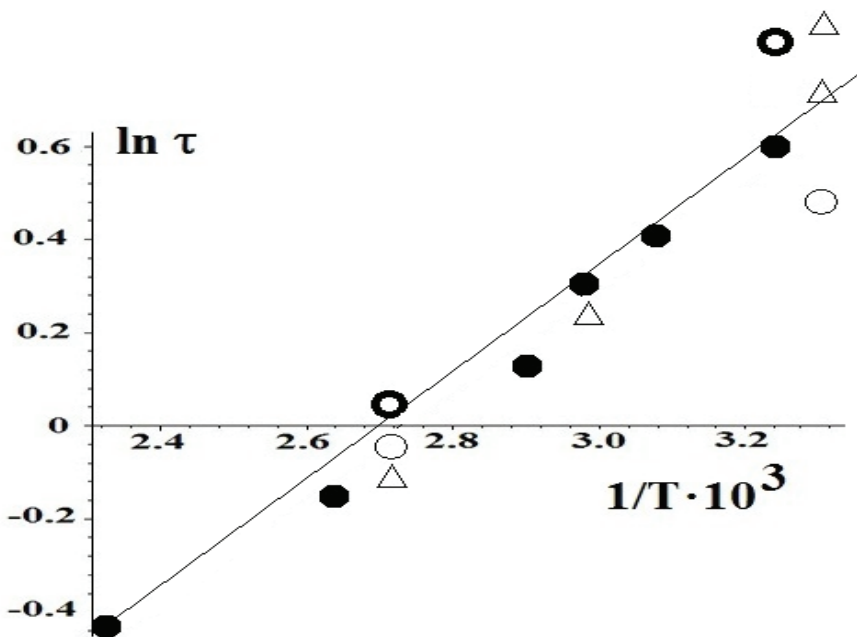


Рис. 9. Экспериментальные зависимости периодов задержки воспламенения от температуры в координатах Аррениуса при $P=1.75$.

Сплошные кружки - $30\%C_2H_6 + 70\%H_2 + \text{воздух}$, $\theta = 0.6$;

Пустые кружки - $30\%C_4H_{10} + 70\%H_2 + \text{воздух}$, $\theta = 1.1$;

Треугольники - $30\%C_3H_{12} + 70\%H_2 + \text{воздух}$, $\theta = 1.2$.

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 $\sim 70^\circ C$ для смеси $40\% H_2 + 60\% \text{воздух}$. Поскольку температура предела воспламенения для смесей $70\% \text{водород} + 30\% \text{углеводород (C}_2\text{-C}_6) + \text{воздух}$ на $\sim 40^\circ$ ниже (см. Таблицу 1), то это указывает на важную роль реакций с участием молекул углеводорода на поверхности палладия.

На рис. 10 приведены результаты покадровой обработки киносъёмки инициированного Pd воспламенения смеси $70\%H_2 + 30\% C_3H_8 + \text{воздух}$ ($\theta = 1$, $P_0 = 1.73$ атм).

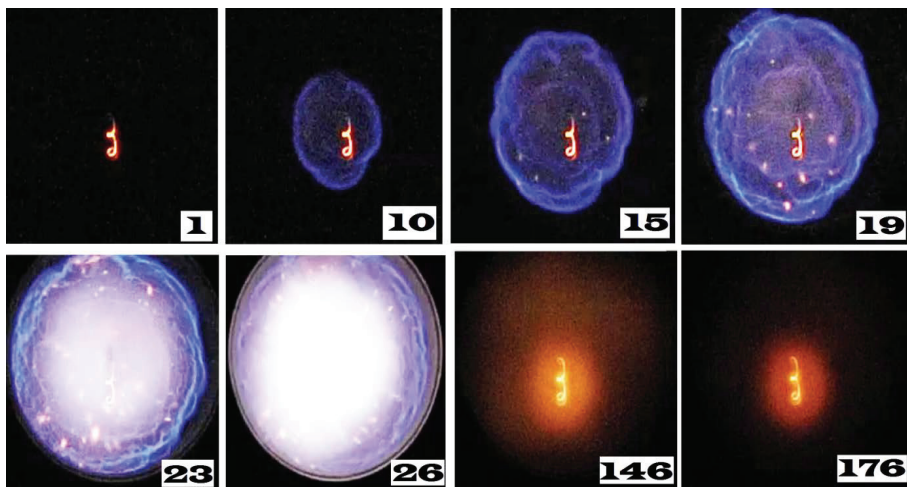


Рис. 10. Скоростная регистрация процесса иницирования горения палладиевой спиралью и распространения пламени в смеси 70% C_3H_8 % +30% H_2 +воздух, $\theta = 1$, $P = 1,75$ атм, 35 $^{\circ}C$, 600 s^{-1} . Цифры на каждом кадре соответствуют последовательному номеру видеоизображения во время воспламенения.

Из рис. 10 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 объёме продолжается догорание горючей смеси на палладиевой спирали.

Была сделана попытка установить природу этого свечения гиперспектральным методом. На рис. 11 а, б ,в приведены оптические и ИК спектры излучения смеси 60% H_2 + 40% C_3H_8 + воздух ($\theta = 1$), зарегистрированные вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна. Это приблизительно соответствует красной линии на рис. 1а.

В спектре рис. 11а наблюдаются интенсивные линии атомов щелочных металлов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущие всем горячим пламёнам [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] (рис. 11в).

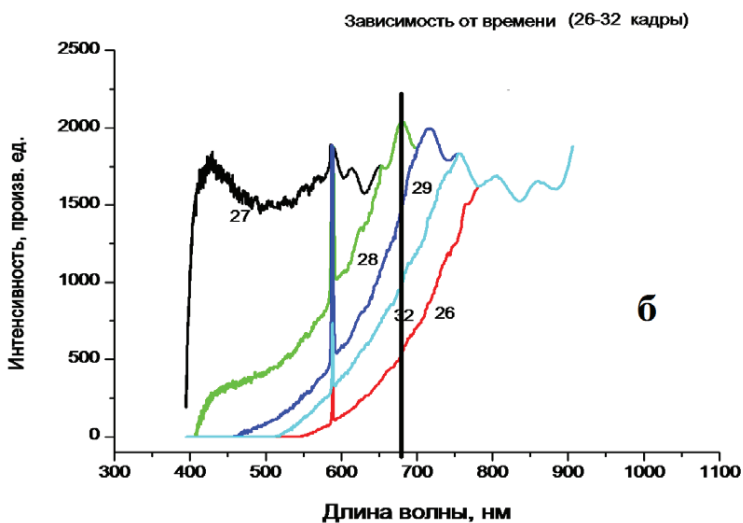
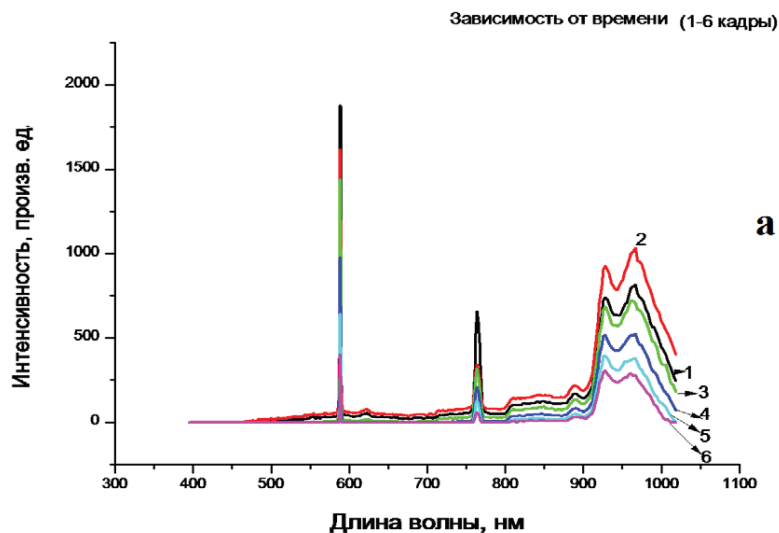


Рис. 11. а) Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%Н₂ + 40%С₃Н₈ + воздух ($\theta=1$, $P_0 = 1.9$ атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 70 кадров/с;

б) Зависимость интенсивности спектров излучения горения смеси 60%Н₂ + 40%С₃Н₈ + воздух от времени ($\theta=1$, $P_0 = 1.9$ атм), гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, синяя область спектра, 70 кадров/с, чёрная вертикальная линия ограничивает область искажений спектра, находящуюся справа и связанную с режимом 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.

Ставилась задача установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц CH (431 нм [24],) и 590 нм для линии атомов Na , чтобы установить особенности возникновения во времени и пространстве активных промежуточных частиц и саморазогрева, поскольку излучение атомов Na вызвано их термическим возбуждением [24], которое осуществляется при температуре пламени не ниже 1200 $^{\circ}C$ [45]. Из рис. 11б видно, что в начале процесса (спектр 25) регистрируется синее свечение CH (спектральная полоса 431 нм не разрешена из-за столкновительного уширения при начальном давлении 1.9 атм [24]), максимум линии Na регистрируется заметно позже (спектр 27).

Обратим внимание на тот факт, что наблюдаемое разнесение излучения CH и Na во времени согласуется с результатами, полученными в [46] при прохождении метано-воздушного пламени через малое отверстие в плоском препятствии, т.е. при турбулизации газового потока. Из рис. 11 (соответствующего Fig.5 из [46]) видно, что до препятствия имеет место синее свечение в реакторе, обусловленное излучением радикалов CH , радикалы C_2 в регистрируемых количествах наблюдаются только после первого препятствия. При регистрации излучения распространяющегося пламени с использованием стеклянных светофильтров в области длин волн 435 нм, 520 нм и 590 нм отчётливо видно, что как радикалы C_2 в регистрируемых количествах, так и основное тепловыделение в процессе 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 гидродинамической неустойчивости. Таким образом, наблюдаемое в настоящей работе разнесение полос излучения CH 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” пламя 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. 11а,

полосы воды наблюдаются при завершении процесса горения, когда линия натрия уже практически не наблюдается в спектре (рис.11а, спектр 5). Как указано в предыдущем параграфе, это излучение может быть связано с каталитической реакцией окисления недогоревших водорода и, возможно, пропана на горячей поверхности Pd.

Резюмируем 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 ($\theta=0.9$, $T=317$ °C) и 30% пропан + 70% H_2 + воздух ($\theta=1$, $T=106$ °C) заметно понижается после последующих воспламенений до $T=270$ °C для $H_2 - CH_4$ - воздух и до $T = 32$ °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 $25\div35$ °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 °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 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 легковоспламеняющаяся смесь контактирует с горячей поверхностью.

Использование водорода как топлива требует способности предсказуемо осуществить его воспламенение. Проблема с заправкой двигателей искрового воспламенения водородом состоит в том, что смесь водород -воздух, входящая в камеру сгорания, способна воспламениться сразу при контакте с горячей поверхностью, например, впускного клапана. В дизельных двигателях с прямым впрыском топлива проблема предварительного воспламенения не возникает. Однако водород трудно воспламенить при сжатии, требуется дополнительное устройство, например, запальная свеча и некоторое воспламенение помогают, обычно запальная свеча [49]. Поэтому дизайн искрового воспламенения так и дизельных двигателей должен быть основан на анализе информации о воспламенении горячей поверхностью.

Большое количество экспериментальных работ [50] посвящено 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 ~ 100 ° 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 на реакторной температуре определена только содержанием H_2 в смеси; таким образом зависимость T_{ign} от $[H_2]$ существует. Широкий интервал измеренных значений также показывает, что температура горячей поверхности, требуемая для воспламенения, не является только

свойством газа, но также зависит от ряда факторов, таких как состав смеси и давление, природа и состояние поверхности, определяемое предисторией поверхности, и т.д.

Этот параграф посвящен установлению закономерностей воспламенения смесей водород – кислород и водород - метана - кислород при низких давлениях нагретыми проволоками Pd, Pt, нихрома и кантала (фехралья), с целью обнаружения зависимости температуры воспламенения от концентрации топлива и оценки вклада каталитических свойств использованных материалов.

Эксперименты проводили со стехиометрическими газовыми смесями $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $(20\%\text{H}_2 + 80\%\text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$, $(40\%\text{H}_2 + 60\%\text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$, $(50\%\text{H}_2 + 50\%\text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$, $(60\%\text{H}_2 + 40\%\text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$, $(80\%\text{H}_2 + 20\%\text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{O}_2$. В ряде экспериментов CH_4 заменяли на азот N_2 . Реактор представлял собой кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, снабжённый сменным окном CsI на образующей цилиндра, входными отверстиями для напуска газа, откачки и электродов, на которых располагали поджигающую проволочку (рис. 12).

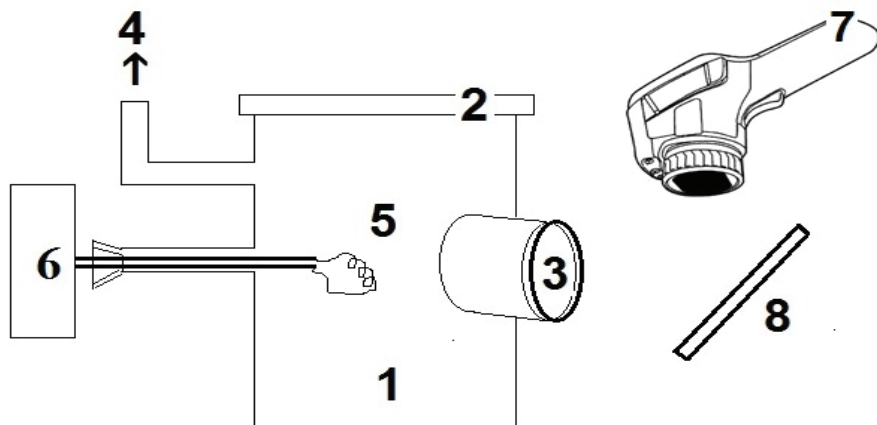


Рис. 12. Экспериментальная установка для исследования инициированного воспламенения. 1 - кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре, 2-кварцевая вакуумная крышка, 3 - окно CsI, 4 – к насосу, 5 - Pt или Pd спираль, 6 –нагреватель, 7 – ИК камера Flir 60, 8 – поворотное зеркало.

Кварцевый реактор использовали для изучения инициированного воспламенения, которое было обеспечено посредством нагревания полированных проволок Pd, Pt,

нихрома и кантала (0.3 мм в диаметре и 80 мм длиной). Оптическое окно CsI (40 мм в диаметре и 5 мм толщиной) выдерживает только 5-6 воспламенений при начальном давлении 40 Торр, после этого его меняли на новое. Инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности 8 – 14 μm) использовали для определения T_{ign} проволочек во время воспламенения. Видеозапись включали в произвольный момент перед инициированием.

Видеофайл хранили в памяти компьютера, выполняли его покадровую обработку. Откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. Проволочки быстро нагревали, чтобы инициировать воспламенение газовой смеси. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-2} Торр. Общее давление в реакторе контролировали вакуумметром ВИТ-2, давление в буферном объеме регистрировали образцовым манометром. Использовали химически чистые газы, 99,99% Pt и 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_{ign} в согласии с [41]. Типичные результаты ИК видеосъёмки при общем начальном давлении 40 Торр представлены на рис.13.

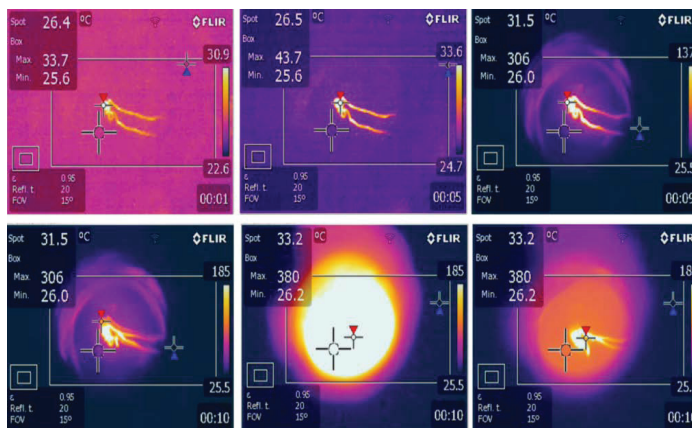


Рис. 13. ИК - киносъёмка иницированного воспламенения на нагретой Pd проволочке. 60 кадров/с, $T_0 = 20$ °C. Смесь (60% H_2 - 40% метан) стех – кислород. $P_0 = 40$ Торр. Время в с дано снизу справа на каждом кадре. Красный треугольник показывает максимальную температуру в прямоугольнике, синий треугольник показывает минимальную температуру в прямоугольнике, крест указывает на температуру в точке. Коэффициент излучения установлен равным 0.95 (нижний левый угол кадра).

Индикация температуры камерой Flir 60 несколько отстаёт во времени из-за инерционности датчика температуры; поэтому, максимальная температура $T_{\text{exp}} = 306 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (показана в левом верхнем углу каждого кадра) на 3-м и 4-м кадрах рис.13 соответствует температуре проволоочки немедленно перед воспламенением. Температура на 5-м кадре ($T_{\text{exp}} = 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$) соответствует температуре проволоочки, нагретой пламенем. Это значение температуры занижено, поскольку воспламенение протекает быстро, однако температуру в пероде задержки воспламенения можно измерять точно и воспроизводимо. Коэффициент излучения, установленный на приборе, в этих экспериментах был 0.95 (близкий к абсолютно черному телу).

Рекомендуемым коэффициентом излучения в диапазоне 8-14 мм для полированной палладиевой проволоки является $\varepsilon \sim 0.07$ (<http://www.zaoeuromix.ru/>) и $\varepsilon \sim 0.07\text{--}0.1$ (<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.14.

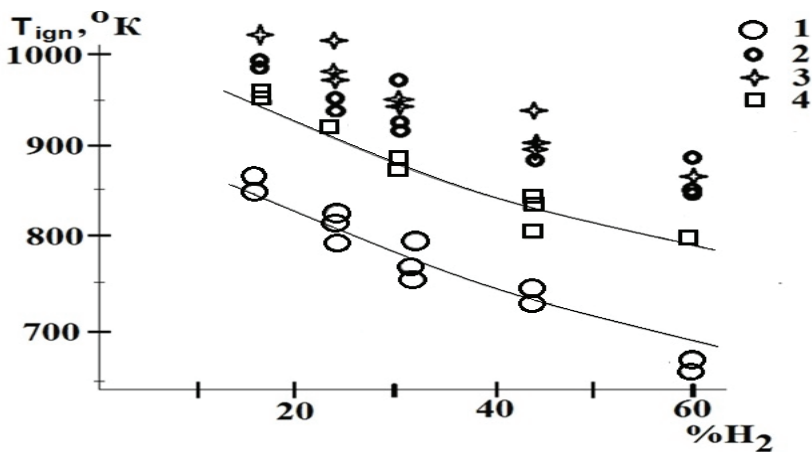
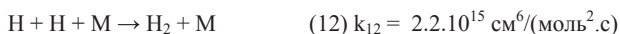
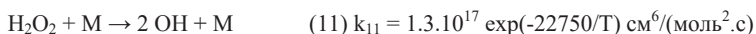
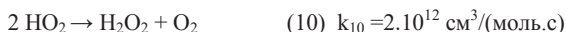
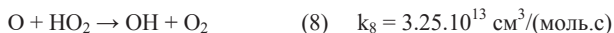
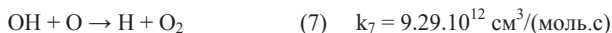
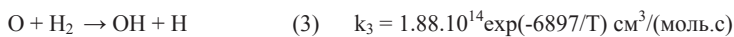
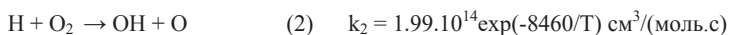
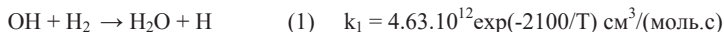
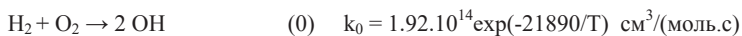


Рис. 14. Экспериментальные зависимости T_{ign} на проволочках от содержания H_2 в смеси, 1 – Pd, 2 – Pt, 3 – нихром. 4 – кантал, 5 – крестики – вычисления с величинами $k_{0\text{cat}} = 4.10^{12} \exp(-3500/T) \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$ для инициирования нагретой поверхностью Pd (нижняя кривая), и $k_{0\text{cat}} = 2.10^{15} \exp(-5000/T) \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$ для Pt (верхняя кривая).

Как видно из рис. 14, зависимость T_{ign} от $[H_2]$ имеет место; Pd показывает самую высокую каталитическую активность (значения T_{ign} являются наиболее низкими) в соответствии с [31].

Цель численного расчёта состояла в том, чтобы установить предельные условия воспламенения по температуре при температуре стенки 300 К в зависимости от содержания H_2 в горючей смеси. Модель отражает экспериментальный факт, заключающийся в том, что на начальных стадиях процесса горения развитие первичного очага разогрева приводит к распространению фронта пламени [42] со скоростью U .

Была также учтена поверхностная реакция инициирования цепи (генерация активных центров горения), а также особенности механизма разветвленно-цепного окисления водорода. Редуцированный кинетический механизм окисления водорода в районе верхнего предела воспламенения может быть представлен следующим образом [42]:



Была исследована двухмерная плоская задача. Характерные масштабы процесса были выбраны следующим образом: $t_0 = 1/(k_1^0 [H_2]_0)$, $x_0 = (D_3/k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$, $U_0 = x_0/t_0 = (D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$ (масштабы времени, длины и скорости соответственно, D_3 – коэффициент диффузии H_2). Определим безразмерные переменные и параметры $\tau = t/t_0$, $\xi = x/x_0$, $\eta = y/y_0$, $\varpi = U/U_0$, $Y_i = [\text{концентрация of } i\text{-го компонента}]/[H_2]_0$, $\delta_i = D_i/D_3$ (D_i – коэффициент диффузии i -го компонента). Скорость и координаты распространяющегося фронта пламени определяли через D_3 : $\varpi = U/(D_3 k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$, $\xi = x/(D_3/k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$, $\eta =$

$y/(D_3/ k_1^0 [H_2]_0)^{1/2}$, здесь U , x и y - соответствующие размерные величины, k_1^0 - предэкспоненциальный фактор реакции (1). Коэффициенты диффузии (D_i/D_3 , $i=0-6$) δ_0 , δ_1 , δ_2 , $\delta_3=1$, δ_4 , δ_5 , δ_6 в водородо-кислородной смеси относятся к OH , O , H , H_2 , O_2 , HO_2 , H_2O_2 соответственно. Система уравнений для приведенного выше механизма реакции принимает форму ($m, n = 0 \div 6$ относятся к реагирующим частицам OH , O , H , H_2 , O_2 , HO_2 , H_2O_2 соответственно):

$$\begin{aligned} \partial Y_i / \partial \tau &= \delta_i (\partial^2 Y_i / \partial \xi^2 + \partial^2 Y_i / \partial \eta^2) + \sum_{m \neq i, n} k_m Y_m Y_n - \sum_{m=i, n} k_n Y_m Y_n \\ \partial T / \partial \tau &= \delta_7 (\partial^2 T / \partial \xi^2 + \partial^2 T / \partial \eta^2) + 1 / (C_p \rho) \sum_{m, n} Q_n k_n Y_m Y_n \end{aligned} \quad (I)$$

Скорость тепловыделения в звене реакционной цепи [42] задаётся последним уравнением системы (I). Здесь C_p - средняя удельная теплоемкость при постоянном давлении, $\delta_7 \approx \delta_3$ - температуропроводность для окостехиометрических смесей и $\delta_7 \approx \delta_4$ для бедных смесей [42], T - температура (К), ρ - плотность смеси g/cm^3 , взятая из [56]. Удельные теплоемкости Q_i и коэффициенты диффузии были взяты из [42]. f - мольная доля начального компонента.

Уравнение реакция - диффузия для атомов O как пример приведено ниже:

$$\partial Y_1 / \partial \tau = \delta_1 (\partial^2 Y_1 / \partial \xi^2 + \partial^2 Y_1 / \partial \eta^2) + k_2 Y_2 Y_4 - k_3 Y_1 Y_3 - k_7 Y_0 Y_1 - k_8 Y_1 Y_5$$

Решения системы (I) удовлетворяют следующим граничным условиям для распространения пламени справа налево (L - безразмерное расстояние между осью реактора и стенкой реактора, на оси заданы условия симметрии):

$$\begin{aligned} Y_i(\xi, \eta) &\rightarrow 0 \quad (i \neq 3, 4), \quad T(\xi, \eta) \rightarrow 300K, \quad \xi \rightarrow \pm \infty \quad Y_3(\xi, \eta) \rightarrow f_{H_2}, \quad Y_4(\xi, \eta) \rightarrow f_{O_2}, \\ \xi &\rightarrow -\infty; \quad \partial Y_3(\xi, \eta) / \partial \eta \rightarrow 0, \quad \partial Y_4(\xi, \eta) / \partial \eta \rightarrow 0, \quad \xi \rightarrow +\infty \\ (\partial Y_i(\xi, \eta) / \partial \eta)_{L=0} &= 0; \quad T(\xi, L) = 300^0 K \end{aligned}$$

При решении системы (I) начальные фронты исходных компонентов $Y_3 [H_2]$ и $Y_4 [O_2]$ по координате нулевой момент времени определяли согласно составу смеси. Для численного решения использовалась 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_{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 ξ и $70 \div 350$ точек разбиения по координате η . Аппроксимация оператора Лапласа осуществлялась по схеме "крест". Также с точностью второго порядка аппроксимировали граничные условия на стенке и плоскости симметрии реактора, при этом частные производные по времени аппроксимировали односторонними разностями, обеспечивающими точность первого порядка. В расчетах использовали такие величины шагов по пространственной и временной координатам, которые не изменяли решение исходной задачи при дальнейшем уменьшении шага. Интегрирование выполнялось по явной схеме с использованием процедуры "предиктор-корректор". Изменение распределения концентраций и температуры изображалось на экране дисплея, что позволяло контролировать расчетные параметры в течение счета и определять время его окончания в диалоговом режиме. В ходе интегрирования либо достигался режим распространения всех фронтов концентраций Y_i с одинаковой скоростью, либо процесс химического превращения затухал. Считалось, что режим бегущей волны достигнут, когда среднее значение скорости переставало изменяться на расстоянии 100 характерных размеров фронта пламени, определяемое 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. Т.к. бегущая волна при используемых в расчетах значениях определяющих параметров занимала не более 50 узлов сетки, то при приближении волны к левой границе расчетной области, когда все изменения концентраций и температуры происходили в 100 левых узлах сетки (справа были только нулевые значения), значения Y_i из левой половины сетки переносили в правую половину и продолжали счет. Достоверность такого метода проведения расчетов была количественно проверена в [58].

Очевидно, чтобы обеспечить воспламенение, должен произойти цикл реакций, в которых происходит разветвление (увеличение числа активных центров) [59]. Чтобы понизить T_{ign} , а именно, предел воспламенения, скорость разветвления должна возрасти [59], например, за счет реализации дополнительной реакции разветвления. В условиях нашего эксперимента этим шагом может быть реакция (5), в которой относительно малоактивный радикал HO_2 превращается в активный радикал OH , т.е. происходит разветвление, дополнительное к реакции (2). Как показано в [59], учёт реакции (5),

позволяет объяснить расширение области воспламенения в присутствии атомов Н, генерируемых внешним источником. В нашем случае источник атомов - реакция (0) инициирования цепи, потому что k_0 (a, E) увеличивается в присутствии горячего катализатора, эта скорость определяется ниже как $k_{0 \text{ cat}}$ (a - предэкспонент, E - энергия активации). Чем выше каталитическая активность металла, тем больше величина $k_{0 \text{ cat}}$. Численный эксперимент состоял в том, что величина $k_{0 \text{ cat}}$ ($k_{0 \text{ cat}} \gg k_0$) для всех экспериментальных точек каждой кривой на рис. 14 разыскивалась посредством парного линейного регрессионного анализа [60] с параметрами a и E , так, чтобы расчетная кривая была самой близкой к экспериментальной. Экспериментальные точки на каждой кривой были средними из опытных 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. 15.

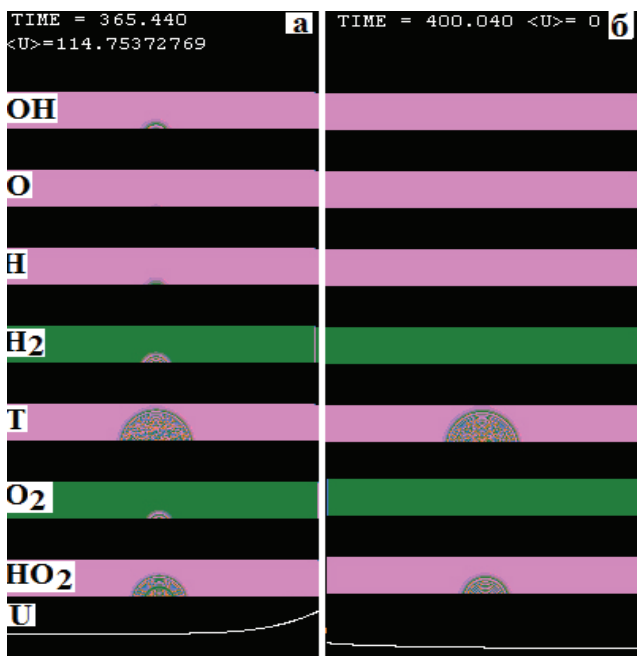


Рис. 15. Расчетные профили химических компонентов и температуры в заданный момент времени (когда ясно, началась реакция или нет) выше (а) и ниже (б) T_{ign} . Верх каждого кадра - стенка реактора; низ - ось реактора. Фронт пламени перемещается из центра в обе стороны. $P = 40$ Торр, температура стенки - 300 К. а) Начальная $T = 680\text{K}$,

воспламенение происходит; б) Начальная $T = 670$ К, воспламенения нет. U – скорость пламени, произвольные единицы.

На рис.15 оттенок зелёного цвета определяет пространственное распределение концентраций Y_i , при этом границы между оттенками являются изоконцентрационными (для распределения температуры – изотермами), более темный цвет соответствует большему значению концентрации (температуры) в пределах изменения между изоконцентрационными линиями (изотермами). Промежуток между соседними изоконцентрационными (изотермическими) линиями соответствует изменению концентрации (температуры) на 30%. На каждом из приведенных двухмерных распределений верх “кадра” является стенкой канала, а низ “кадра” – центральной плоскостью. Результаты вычислений приведены на рис.14 (крестики).

Как видно из рис.14, учёт 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 $k_{0\ cat}$ (а, Е) для каталитических материалов: $k_{0\ cat} = 4.10^{12} \exp(-3500/T) \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$ для палладия и $k_{0\ cat} = 2.10^{15} \exp(-5000/T) \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$ 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 ± 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 ($\theta=0.9$, $T=317$ °С) и 30% пропан + 70% H_2 + воздух ($\theta=1$, $T=106$ °С) заметно понижается после последующих воспламенений до $T=270$ °С для $H_2 - CH_4 -$ воздух и до $T = 32$ °С 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 $25\div 35$ °С 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 °С 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 $1\div 2$ 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 + $70\%H_2 + \text{воздух}$ ($\theta=1$) 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, 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 расчёт 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. 1817, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A v. 107, P.77-100.(журнал ?)
2. Lee J. H. and Trimm D. L. Catalytic combustion of methane, Fuel Processing Technology, 1995, v.42. P.339-355.
3. Deutschmann, O., Maier, L. I., Riedel, U. et al. Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum. Catalysis Today. 2000. v.59, P.141-165.
4. Lyubovsky M., Karim H., Menacherry P. et al. Complete and partial catalytic oxidation of methane over substrates with enhanced transport properties. Catalysis Today. 2003. v.83. P. 183-201.
5. Salomons S., Hayes R. E., Poirier M. et al. Flow reversal reactor for the catalytic combustion of lean methane mixtures. Catalysis Today. 2003. v.83. P. 59-75.

6. Lampert J. K., Kazia M. S., and Farrauto, R. J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles. // *Applied catalysis B: Environmental*. 1997. v. 14, P. 211-230.
7. IAEA SAFETY STANDARDS SERIES. Design of Reactor Containment Systems for Nuclear Power Plants SAFETY GUIDE No. NS-G-1.10, 2004.
8. Frennet A. Chemisorption and exchange with deuterium of methane on metals. // *Catal. Rev.-Sci.Eng.* 1974. v. 10. P. 37-51.
9. Cullis C.F., Willatt B.M. Oxidation of methane over supported precious metal catalysts. // *Journal of Catalysis*. 1983. v. 83, P. 267-281.
10. Hicks R.F., Qi H., Young M.L. and Lee, R.G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. // *Journal of Catalysis*. 1990. v.122. P. 280-291.
11. Hayes R.E, Kolaczowski S., Lib P., Awdryb S., The palladium catalyzed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers, *Chemical Engineering Science*, 2001. v. 56. P. 4815-4830.
12. S. Choudhury, R. Sasikala, V. Saxena, D. Kumar-Aswalb and D. Bhattacharyac, A new route for the fabrication of an ultrathin film of a PdO–TiO₂ composite photocatalyst, *Dalton Trans.* 2012, 41, 12090-12095.
13. P.O. Nilsson and M.S. Shivaraman. Optical properties of PdO in the range of 0.5–5.4 eV. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 1423-1427 (1979).
14. F. Ling, O. Chika Anthony, Q. Xiong, M. Luo, X. Pan, L. Jia, J. Huang, D. Sun, Q. Li. PdO/LaCo₃ heterojunction photocatalysts for highly hydrogen production from formaldehyde aqueous solution under visible light, *International journal of hydrogen energy* 41, 6115-6122, (2016).
15. C. Diaz, M.L. Valenzuela, C. Rios and M. Segovia, Oxidation facility by a temperature dependence on the noble metals nanostructured M^o/MxOy phase products using a solid state method: the case of Pd, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2016, 61 no.4, <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072016000400024>
16. Родионов И.Д., Родионов А.И., Ведешин Л.А., Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Авиационные гиперспектральные комплексы для решения задач дистанционного зондирования. *Исследование Земли из 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. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, *Mendeleev Commun.* 2012, V. 22. P. 222.
20. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, *Mendeleev Communications* 2011, 21, 31-33.
21. Nikolai M. Rubtsov, Victor I. Chernysh, Georgii I. Tsvetkov, Kirill Ya. Troshin, Igor O. Shamshin, Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure, *Mendeleev Communications*, 2017, 27, 307-309.
22. Nikolai M. Rubtsov, Alexey N. Vinogradov, Alexander P. Kalinin, Alexey I. Rodionov, Victor I. Chernysh, Cellular combustion and delay periods of ignition of a nearly stoichiometric H₂–air mixture over a platinum surface, *Mendeleev Communications*, 2016, 160-162.
23. K.L. Cashdollar, I.A. Zlochower, G.M. Green, R.A. Thomas and M.Hertzberg, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000. V.13, N3-5, P.327-340.
24. Lewis B., Von Elbe G., *Combustion, Explosions and Flame in Gases*. New York, London. Acad. Press. 1987.
25. S.M.Repinski, *Vvedenie v himicheskuyu fiziky poverhnosti tvyordykh tel (Introduction into chemical physics of the surface of solids)*, Novosibirsk: “Nauka”, Sibir publishing company, 1993 (in Russian).
26. M. Johansson, E. Skulason, G. Nielsen, S. Murphy, R.M. Nielsen, I. Chorkendorff, A systematic DFT study of hydrogen diffusion on transition metal surfaces. *Surface Science*, 2010, 604, 718.
27. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., et al. The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database//*Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 2013. 130. P. 4-50
28. Н.М. Рубцов, А.Н. Виноградов, А.П. Калинин, А.И. Родионов, И.Д. Родионов, К.Я. Трошин, Г.И. Цветков, В.И. Черныш, Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H₂ – воздух в присутствии металлической платины, *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* 2016 Т.17(1) <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/615/>.

29. R.G. Stützer, S. Kraus, M. Oswald, Characterization of Light Deflection on Hot Exhaust Gas for a LIDAR Feasibility Study, May 2014 Conference 4th Space Propulsion 2014, <https://www.researchgate.net/publication/263586493>.
30. T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. *The Review of Physical Chemistry of Japan* Vol. 13f, No. 2 (1939), Pp. 96–107.
31. N.M. Rubtsov, V.I. Chernysh, G.I. Tsvetkov, K.Ya. Troshin, I. O. Shamshin, A.P. Kalinin, The features of hydrogen ignition over Pt and Pd foils at low pressures *Mendeleev Communications*, 2018, 28, 216-218
32. Tang, C., Zhang, Y., Huang, Z., (2014). Progress in combustion investigations of hydrogen enriched hydrocarbons, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 195–216.
33. Knyazkov, A., Shvartsberg, V.M., Dmitriev, A.M., Osipova, K.N., Shmakov, A.G., Korobeinichev, O.P., Burluka, A., (2017). Combustion Chemistry of Ternary Blends of Hydrogen and C1–C4 Hydrocarbons at Atmospheric Pressure, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 53(5), 491–499.
34. Biswas, S., Tanvir, S., Wang, H., Qiao, L., 2016. On ignition mechanisms of premixed CH₄/air and H₂/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_x 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. *ARPJ 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 Comm.*, 2019, 29, (in press).
42. Rubtsov, N.M. (2016), *The Modes of Gaseous Combustion*, Cham, Switzerland, Springer International Publishing.
43. Markstein, G. H., (1949). Cell structure of propane flames burning in tubes, *The Journal of Chemical Physics*, 17, 428.
44. Zeldovich, Ya. B., (1944). *Theory of Combustion and Detonation in Gases*, Moscow, Acad. Sci. USSR, (in Russian).
45. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ, 1970, М.; Изд-во “Химия”, Т.3.
46. Nikolai M.Rubtsov, Alexey N.Vinogradov, Alexander P.Kalinin,Alexey I.Rodionov, Kirill Ya.Troshin,Georgii I.Tsvetkov,Victor I.Chernysh, Gas dynamics and kinetics of the penetration of methane–oxygen flames through complex obstacles, as studied by 3D spectroscopy and high-speed cinematography, *Mendelev Communications*, 2017, 27, 192-194.
47. Ideya M. Naboko, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh, Cellular combustion at the transition of a spherical flame front to a flat front at the initiated ignition of methane–air, methane–oxygen and n-pentane–air mixtures, *Mendelev Communications*, 2013, 23, 358-360.
- 48.M.Fisher, Safety aspects of hydrogen combustion in hydrogen energy systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1986, **11**, 593-601.
- 49.A.B.Welch and J.S.Wallace, Performance characteristics of a hydrogen-fueled diesel engine, SAE Paper 902070.
- 50.R.K.Kumar, Ignition of hydrogen-oxygen- diluent mixtures adjacent to a hot, non-reactive surface, *Combustion and Flame*, 1989, 197-215.
- 51.R.S.Silver, The ignition of gaseous mixture by hot particles, *Phil. Mag. J.Sci.*, 1937, 23, 633-657.
- 52.K.B.Brady, Ignition Propensity of hydrogen/air mixtures in the presence of heated platinum surfaces, Master of Science Thesis, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Case Western Reserve University, January, 2010 .
- 53.Rinnemo, M., et al., Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum. *Combustion and Flame*, 1997, **111**, 312-326.
54. S.K. Menon, P.A. Boettcher, B.Ventura, G. Blanquart and J.E. Shepherd, Investigation of hot surface ignition of a flammable mixture, Western States Section of the Combustion Institute (WSSCI), 2012, Arizona University, Tempe, Paper # 12S-39.

55. Dong-Joon Kim, Ignition Temperature of Hydrogen/Air Mixture by Hot Wire in Pipeline, *Fire Sci. Eng.*, 2014, 28, No. 4, 8-13.
56. Tables of Physical Values, handbook, ed. I. K. Kikoin, Atomizdat, Moscow, 1976, p. 1007 (in Russian).
57. Marchuk G.I. Methods of computational mathematics, Moscow; Nauka, 1989, 608 p. (in Russian).
58. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д., Карпов В.П., Переход распространения пламени из изотермического в цепочно-тепловой режим в цепных процессах с нелинейным разветвлением цепей, *Кинетика и катализ*, 2004, Т.45 С. 3.
59. N. N. Semenov, O nekotorykh problemakh khimicheskoi kinetiki i reaktsionnoi sposobnosti (On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity), 2nd edn., AN SSSR, Moscow, 1958 (in Russian).
60. D.C. Montgomery, E.A. Peck, G.G. Vining, Introduction to linear regression analysis, 5 th ed., John Wiley & Sons Inc., Wiley Series in probability and statistics, Hoboken, New Jersey, US, 2012, 659 P.

Глава 8. Установление особенностей горения нанопорошков и их компактированных образцов методами видимой и инфракрасной киносъёмки

Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью, чем нанопорошок, полученный химико-металлургическим методом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы.

Нанопорошки вольфрама синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440\text{--}640$ °С из образцов с различной удельной поверхностью. Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640 °С для всех трех использованных прекурсоров, является непирофорным α -W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2, является смесью α -W, β -W и $WO_{2.9}$; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO_3 и $WO_{2.9}$, при этом температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: $470\text{--}490$ °С. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет 10 ± 2 м²/г; у смеси β -W со следами WO_3 и $WO_{2.9}$ она составляет 18 ± 1 м²/г. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков вольфрама, полученных при различных температурах. Осуществлены предварительные экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Целью являлось установление диапазона температур, при котором можно безопасно осуществлять технологические операции с компактными образцами из непассивированных нанопорошков железа.

Ключевые слова: режим горения, нанопорошки, пирофорность, компактирование, инфракрасная видеокамера

Нанопорошки металлов являются пирофорными, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Существуют два основных способа обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических процессов: пассивный инженерно-технический, основанный на системах предупреждения о нежелательных изменениях в процессе, и научно-технологический, предполагающий такое изменение технологического процесса или материалов, используемых в процессе, которое приводит к тому, что сам технологический процесс становится менее опасным или безопасным. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию нанопорошков металлов. Пассивация продолжается десятки часов, что является ограничительным фактором на пути увеличения объема производства нанопорошков. Нами ранее сформулирована модель пассивации слоя пирофорного нанопорошка и проведен ее анализ аналитическими и численными методами [1-3]. В предположении о лимитирующей роли диффузии окислителя в механизме пассивации получена зависимость температуры в зоне тепловыделения от определяющих параметров. Показано, что для максимальной температуры в слое нанопорошка существует промежуточная асимптотика, когда температура не меняется со временем. Получена приближённая формула расчета минимального времени полной пассивации для засыпки произвольной толщины на основании экспериментальных данных для конкретной засыпки. Показана применимость теоретических подходов классической макроскопической теории теплового взрыва для объяснения явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц железа и никеля. Ниже изложены результаты последних работ с участием авторов настоящей книги. Наряду с установлением особенностей горения нанопорошков меди и вольфрама описаны предварительные экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа, влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Целью является разработка новых высокоэффективных методов получения компактных изделий из нанопорошков, позволяющих обеспечивать требуемый уровень пожаровзрывобезопасности как при переработке нанопорошков, так и изделий из них.

Исследования, описанные в Главе 8, выполнены за счет гранта российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013).

§1. Горение нанопорошков меди

Наночастицы меди привлекают в последние годы значительное внимание из-за их широкого возможного применения в фотохимическом катализе, в био- и электрохимических сенсорах, фотогальванических энергетических преобразователях, медицине [4-11].

Синтез наночастиц меди осуществляется методами химического восстановления [8], термического разложения прекурсоров [12], взрыва тонких проволок и т.д. [13-18].

Медные наночастицы могут быть пирофорны, поэтому, чтобы сделать возможной последующую обработку нанопорошков в атмосферном воздухе, они должны быть или сохранены под инертной жидкостью или защищены. Защита (пассивация) означает получение тонкой оксидной плёнки на поверхности наночастиц, которая предотвращает окисление наночастиц и обеспечивает сохранение их уникальных свойств [19] в процессе синтеза или после него.

Целью данного параграфа является выявление тепловых режимов и динамики воспламенения и горения нанопорошков меди, полученных химико-металлургическим методом и методом термического разложения солей меди, установление условий их пассивации для предотвращения воспламенения и последующего окисления. Определён ряд характеристик синтезированных нанопорошков меди с помощью рентгенофазового анализа, метода БЭТ и метода сканирующей электронной микроскопии.

Для экспериментальных исследований использовали нанопорошки меди, полученные как химико-металлургическим методом, так и тепловым разложением солей цитрата и формиата меди. Главные стадии синтеза химико-металлургическим методом - получение осадка гидроксида металла, его сушка, восстановление и пассивация. Синтез гидроксида меди осуществляли гетерофазным взаимодействием CuCl_2 с раствором щёлочи. После осаждения гидроксида его промывали водой в воронке Бюхнера до $\text{pH}=7$ и сушили в воздухе до пыления. Кварцевую лодочку с порошком гидроксида меди устанавливали внутри кварцевого реактора, и помещали в печь, нагретую до 80°C на 1 ч при продуве водорода через реактор; далее реактор с лодочкой извлекали из печи и охлаждали до 20°C в потоке аргона через реактор. Затем реактор помещали на предметный стол для видеозаписи, и кварцевую лодочку с нанопорошком меди извлекали из реактора и ставили рядом с ним. Потом лодочку с нанопорошком меди и реактор или

обдували воздухом с помощью вентилятора, или воздушный вентилятор был выключен. В отдельных опытах нанопорошок меди пассивировали в потоке аргона, содержащем 0.6% кислорода, в течение 30 мин и только затем извлекали из реактора.

Термическое разложение цитрата меди $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (при 350 °С) и формиата меди ($\text{C}_2\text{H}_2\text{CuO}_4$) (при 250 °С) проводили в том же реакторе, в вакууме при непрерывной откачке выделяющегося при разложении солей газа с помощью форвакуумного (2НВР-5Д) и диффузионного (Н1) насосов. При нагреве соли сначала регистрировали увеличение давления с 10^{-4} Торр до $>10^{-1}$ Торр; разложение считали завершённым, если давление в реакторе становилось меньше 10^{-2} Торр. Тогда реактор извлекали из печи и охлаждали при непрерывной откачке газа; после охлаждения до 20 °С в реактор напускали аргон до атмосферного давления и только затем кварцевую лодочку с нанопорошком меди извлекали из реактора и помещали на предметном столе для видеозаписи. Процесс извлечения лодочки и размещения её на столе занимал около 5 с.

Цветная высокоскоростная видеокамера Casio Exilim F1 PRO (60–1200 кадров в секунду) и инфракрасная камера Flir 60 (скорость съёмки 60 кадров/с, разрешение 320x240 pix, интервал чувствительности 8 – 14 мкм), использовались, чтобы изучить режимы воспламенения и горения нанопорошка меди. Фазовый состав полученных образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М с координатно-чувствительным датчиком. Измерения величин удельной поверхности проводили с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ. Микроструктуру порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа со сверхвысоким разрешением Zeiss Ultra Plus (Германия) оборудованным рентгеновским микроанализатором INCA 350 Oxford Instruments.

Горение на воздухе нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом при выдержке в печи в течение 1 ч при 80 °С и продуве водорода через реактор (образец двухмиллиметровой толщины), показано на рис. 1а. Самовоспламенение, приводящее к горению образца происходит только при обдуве его воздухом. Без обдува самопроизвольное горение не наблюдается. Скорость распространения фронта горения по поверхности образца, оцененная как средняя скорость по трём точкам, выбранным на разных участках фронта, составляет 0.3 ± 0.02 мм/с. На рис. 1б представлены последовательные кадры инициированного горения на воздухе нанопорошка меди (2х миллиметровая толщина слоя), полученного при тех же условиях химико-металлургическим методом при отсутствии обдува. Съёмка проводилась инфракрасной камерой Flir 60.

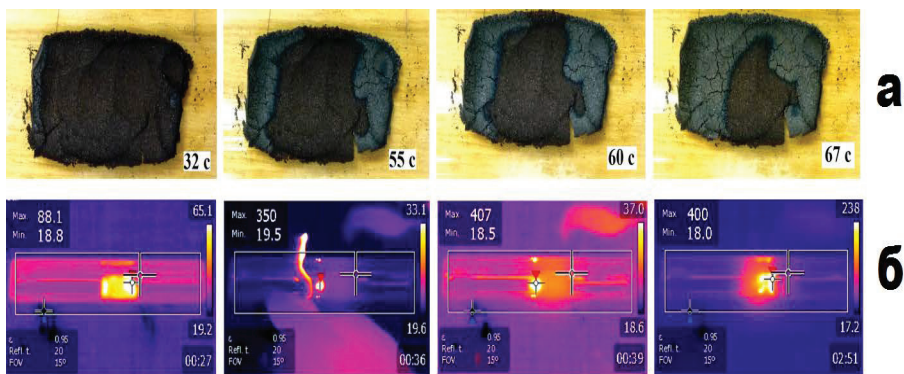


Рис. 1. Горение в потоке воздуха нанопорошка меди, полученного

а) химико-металлургическим методом (образец 2-миллиметровой толщины). Внизу каждого кадра справа указано время в секундах после извлечения лодочки с нанопорошком из реактора; начальная температура порошка 20 °С. Скорость съемки 60 кадров в секунду.

б) Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки горения нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного методом химической металлургии. Поток воздуха отсутствует. Начальная температура порошка 20 °С. Скорость съемки 60 кадров в секунду. На левом кадре показано распределение температур на поверхности образца в момент максимального саморазогрева. Три правых кадра показывают инициирование и горение того же образца нанопорошка меди нагретой проволокой (фронт распространяется слева направо).

Внизу каждого кадра справа указано время в минутах - секундах после извлечения из реактора.

При визуальном анализе данных инфракрасной видеосъемки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров. Реальные значения максимальной и минимальной температуры в данный момент времени показаны вблизи левой границы каждого кадра. Бóльший крест на каждом кадре указывает на выбранную точку, в которой измеряется температура; меньший крест с красным флажком автоматически указывает на точку с максимальной температурой в кадре, а меньший крест с синим флажком на точку с минимальной температурой в кадре. На левом кадре рис. 1б показано распределение температур по

поверхности образца в момент максимального саморазогрева, который составляет 88 °С. Этот локальный разогрев в центре образца не привел к распространению фронта реакции, но после остывания оказалось возможным инициирование горения нагретой проволокой этого же образца нанопорошка меди в воздухе (три следующих кадра на рис. 1б). Максимальная температура горения достигает 407 °С, а скорость фронта реакции составляет 0.3 ± 0.04 мм/с и согласуется с экспериментом, представленным на рис. 1а. Следовательно, если образец обдувается, то воздух свободно достигает поверхности порошка, и самовоспламенение происходит; в отсутствие обдува остаточный аргон вытекает из реактора, находящегося рядом с лодочкой, и затрудняет подвод кислорода из атмосферы к образцу. Поэтому самовоспламенение отсутствует. Поскольку такое небольшое изменение условий проведения экспериментов приводит к качественным изменениям режимов взаимодействия нанопорошка меди с воздухом, то это свидетельствует о высокой чувствительности нанопорошка меди к условиям проведения экспериментов. Измерения удельной поверхности непассивированного нанопорошка (полученного без обдува) и пассивированного в течение 30 мин в потоке аргона, содержащем 0.6 мас.% кислорода, при 20 °С показали, что они составляют 13 ± 2 м²/г и 10 ± 2 м²/г, соответственно. Оценить значение среднего диаметра наночастиц можно по формуле $d = 6 / (\rho s)$, где s – удельная поверхность, $\rho = 8.92$ г/см³ – плотность меди. Для непассивированного и пассивированного нанопорошков, расчет по формуле дает значение среднего диаметра наночастиц меди $d = 47$ нм и $d = 61$ нм, соответственно.

Следовательно, пассивация не приводит к качественному изменению величины удельной поверхности нанопорошка меди размеров наночастиц.

На рис. 2 представлены режимы горения нанопорошков меди, полученных разложением солей. На рис. 2а показано инициированное горячей проволокой горение нанопорошка меди (двухмиллиметровая толщина слоя) на воздухе (без обдува), полученного из цитрата меди при 350 °С. Скорость фронта горения нанопорошка меди, полученного из цитрата меди, составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Оказалось, что в волне горения окисляется только поверхностный слой, а внутренняя часть образца остается горючей. Действительно, если нарушить сплошность оксидного слоя, порошок внутри воспламеняется (см. кадры 182 с, 259 с). Удельная поверхность нанопорошка после синтеза, определенная методом БЭТ, составляет 45 ± 5 м²/г, а значение среднего диаметра наночастиц меди равно $d = 14.6$ нм.

Несмотря на такое высокое значение удельной поверхности, нам не удалось получить самовоспламенение образца, даже если остаточное давление в реакторе по окончании разложения цитрата меди составляло 5.10^{-5} Торр. Это не согласуется с

результатами работы [20], в которой порошок меди, полученный при разложении цитрата меди, самовоспламенялся на воздухе при давлении в реакторе после окончания разложения равном 10^{-3} Торр.

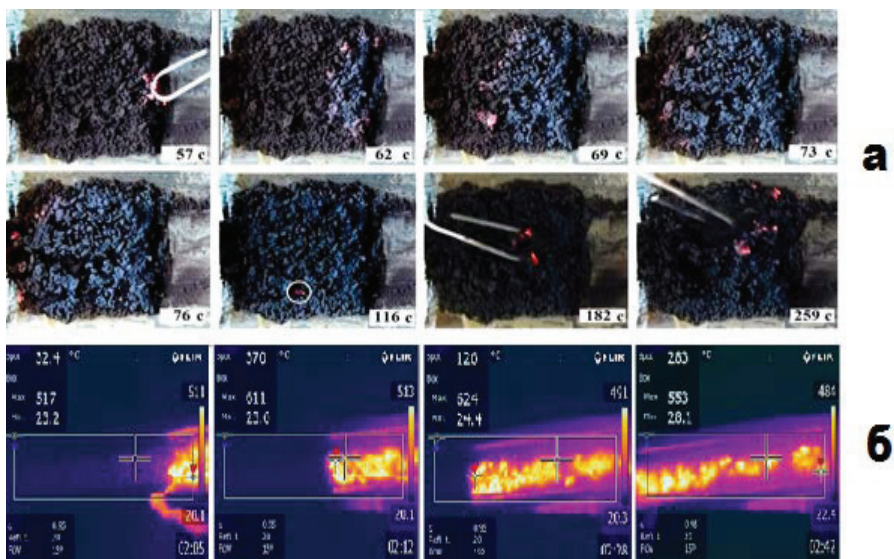


Рис. 2. а) Последовательности кадров видеосъёмки инициированного горения в воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного из цитрата меди при 350 °С; Внизу каждого кадра справа указано время в секундах после извлечения лодочки с порошком из реактора.

б) Последовательности кадров инфракрасной видеосъёмки инициированного горения в воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного из цитрата меди при 350 °С; Внизу каждого кадра справа указано время в минутах - секундах после извлечения лодочки с порошком из реактора.

Таким образом, режимы горения слоёв нанопорошка меди удалось реализовать только при его инициировании нагретой проволокой.

На рис. 2б представлены кадры инфракрасной видеосъёмки инициированного нагретой проволокой горения на воздухе нанопорошка меди (двухмиллиметровая толщина слоя), полученного из цитрата меди при 350 °С. Видно, что первоначально происходит распространение фронта горения по поверхности образца, а объёмная часть нанопорошка продолжает реагировать, когда поверхностный фронт горения уже прошел. Об этом свидетельствует длительное (десять секунд) сохранение высокой температуры

в той области образца, где прошел фронт горения, и перемещение максимума температуры (местонахождения меньшего крестика с красным флажком) в обратном направлении: с левого торца образца в центральную часть (см. кадры 2.28, 2.47). Максимальная температура во фронте горения достигает 611 °С. На основании полученных данных (большой удельной поверхности, высокой скорости и температуры фронта горения) можно было ожидать, что нанопорошок меди, синтезируемый из цитрата меди, будет пирофорным. Однако нанопорошок меди, полученный из цитрата меди, не самовоспламеняется, т.е. изначально не пирофорен. Стабильность этого не пирофорного нанопорошка может быть связана с “отравлением” меди СО [21], который образуется при термическом разложении цитрата.

Следует отметить, что при разложении формиата меди наряду с порошком меди на внутренней поверхности лодочки образуется медная фольга. Порошок меди содержит сравнительно большие кристаллиты. В отличие от описанных выше способов получения порошков меди самоподдерживающееся горение реализовать не удалось даже при инициировании его горения нагретой проволокой. Начавшись рядом со спиралью, процесс горения затухает. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что термическое разложение формиата меди не является перспективным способом получения нанопорошка меди.

На рис. 3 а,б представлены фотографии нанопорошков Cu, синтезированных химико-металлургическим методом и пассивированных в течение 30 мин смесью 0.6 % воздуха с аргоном при 20 °С (а) и термическим разложением цитрата меди (б), полученных методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Ultra Plus / INCA 350 Oxford Instruments). Как видно из рисунка, образец (а) состоит из спеченных агломератов. Присутствуют частицы размером 100-200 мкм, так и менее 20 мкм. Однако, все они представляют собой спеченные агломераты из более мелких частиц.

Образец (б) однороден по размеру частиц – около 10-30 мкм. Эти частицы представляют собой агломераты из частиц размером около 100 нм, находящиеся в матрице, которая видна на фотографии как «связующий клей» между частицами. Хорошо прослеживается иерархия структуры – частицы размером менее 100 нм слипаются в структуры размером 1-2 мкм, которые в свою очередь образуют отдельные агломерированные частицы размером 10-30 мкм (на рисунке не показано). На частицах размером менее 100 нм также наблюдаются частицы ещё меньшего размера (менее 10 нм), но не совсем ясно, состоят ли 100 нм частицы из 10 нм объектов, или же просто 10 нм частицы покрывают сверху 100-нанометровые частицы.

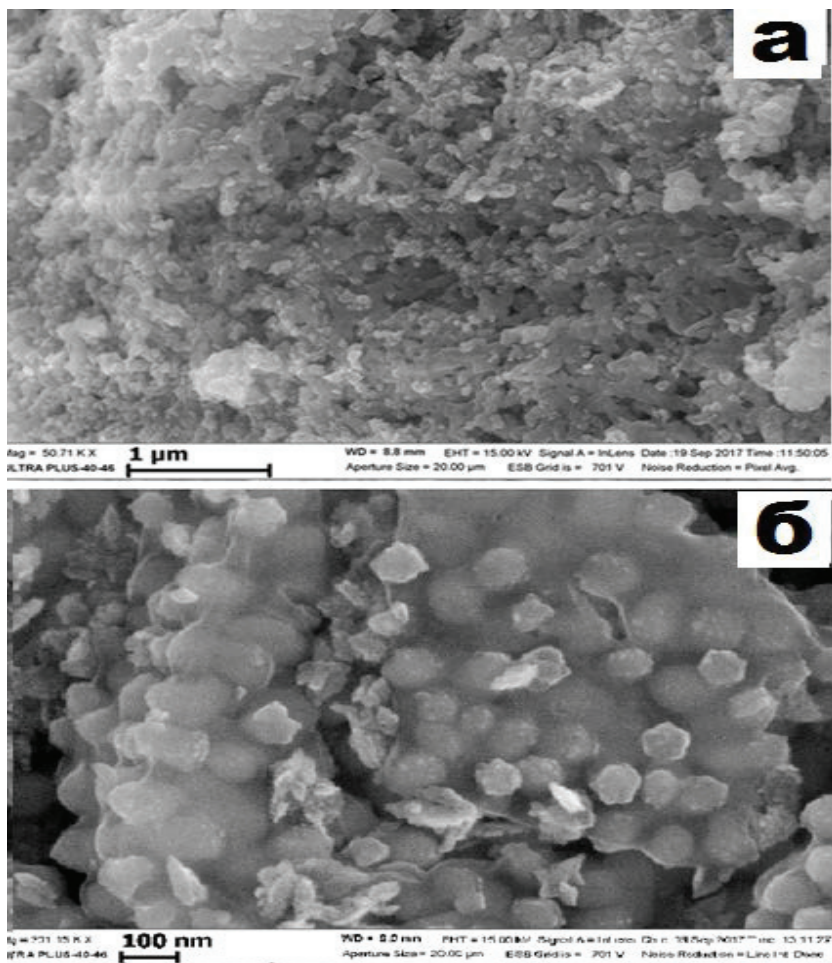


Рис. 3. Микрофотографии нанопорошков меди, полученных:
 (а) химико-металлургическим методом (пассивация в течение 30 мин);
 (б) термическим разложением цитрата меди.

Рентгенофазовый анализ нанопорошков меди, полученных а) химико-металлургическим методом (образец толщиной 2 мм, пассивация в течение 30 мин); б) из цитрата меди (кружки – Cu, ромбы – Cu₂O, squares – CuO) представлен на рис. 4. Как видно из этого рисунка, даже пассивированный нанопорошок меди, полученный методом химической металлургии, содержит заметные количества Cu₂O и CuO; при этом нанопорошок, полученный из цитрата меди, содержит только следы CuO, т.е. получение

нанопорошка меди методом термического разложения солей является более перспективным, поскольку сигнал оксидов меди практически отсутствует.

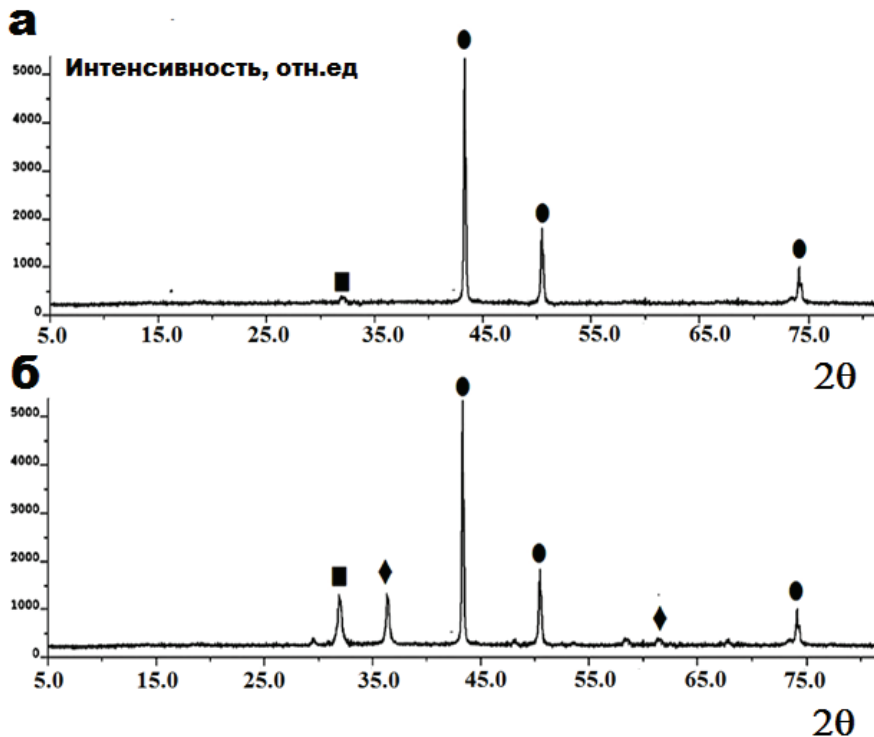


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа нанопорошков меди, полученных: а) из цитрата меди; б) методом химической металлургии (образец толщиной 2 мм, пассивация в течение 30 мин). Круги – Cu, ромбы – Cu_2O , квадраты – CuO .

Перечислим коротко результаты данного параграфа. Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает приблизительно в 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), чем нанопорошок, полученный химико-металлургическим методом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и

поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков меди, полученных различными методами.

§2. Горение нанопорошков вольфрама

Наноматериалы на основе вольфрама имеют преимущества как эмиттеры электронов. Элементы фотокопировальных устройств, лазерных принтеров и воздухоочистителей, зарядных устройств, наноустройств, имеющие химические датчики, биомедицинских датчиков, антистатических покрытий могут быть изготовлены из наноразмерных порошков, включающих вольфрам.

Наноматериалы на основе вольфрама используются в электронно-лучевых трубках, дисплеях, рентгеновских анодах, клистронах, магнетронах для микроволновых печей [22]. В данном параграфе представлены результаты по исследованию температурных режимов синтеза нанопорошка вольфрама с различной кристаллической структурой, определению оптимальных режимов пассивации и изучению закономерностей воспламенения и горения нанопорошка, полученного в различных условиях [23].

Стабильная кристаллическая структура вольфрама (α -W) является кубической гранецентрированной. Существует метастабильная форма вольфрама (β -W), которая обладает кубической кристаллической структурой A-15, содержащей восемь атомов на элементарную ячейку [24]. Вольфрам (β -W) проявляет гигантский спиновый эффект Холла, что делает этот материал очень перспективным в спиновой электронике. Это раздел квантовой электроники, занимающийся изучением спинового токопереноса (спин-поляризованного транспорта) в твердотельных веществах, где наряду с зарядом спин электрона представляет собой активный элемент для хранения и передачи информации, формирования интегральных и функциональных микросхем, конструирования новых магнето - оптоэлектронных приборов [25 - 27]. Спиновый эффект Холла рассматривается как перспективный механизм для генерации спин-поляризованного тока, не требующий использования магнитного поля или ферромагнитных материалов [28]. Вольфрам β -W, с его гигантским спиновым эффектом Холла, находится среди материалов с самой высокой эффективностью в преобразовании электрического тока в ток спинов, что принято как прототип в дизайне устройств спиновой электроники [29, 30].

Хотя β -W был обнаружен более чем 60 лет назад [31], не было понимания механизма образования β -W. Было показано, что образование β -W чувствительно к параметрам осаждения, таким как давление инертного газа и наличие примеси кислорода, но эмпирические модели, которые могли бы описать связь между механизмом образования β -W и параметрами осаждения, отсутствуют. В частности, все еще обсуждается роль примеси кислорода [29, 30], поскольку предположено, что β -W является нестехиометрическим оксидом с формулой W_3O , при этом известно, что кислород в плёнках β -W имеет нулевую валентность, т.е. β -W является аллотропом α -W [32].

Целью настоящего параграфа является установление режимов горения и пассивации нанопорошков вольфрама, а также режимов синтеза нанопорошков методом химической металлургии [33] с целью определения температурных интервалов образования α -W и β -W. Осуществлена частичная характеристика синтезированных нанопорошков W. В экспериментах использовали образцы WO_3 с различной удельной поверхностью: $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ($WO_3(1)$, ИСМАН), $11 \text{ м}^2/\text{г}$ ($WO_3(2)$, Новосибирск, <http://редкийметалл.рф>), $0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ($WO_3(3)$, Великобритания Cat No.B1188).

Кварцевую лодочку с порошком триоксида вольфрама WO_3 1-3 мм толщиной устанавливали внутри цилиндрического кварцевого реактора, и помещали в печь нагретую до $450 \div 650 \text{ }^\circ\text{C}$ на 2-5 ч при продуве водорода через реактор (рис. 5).

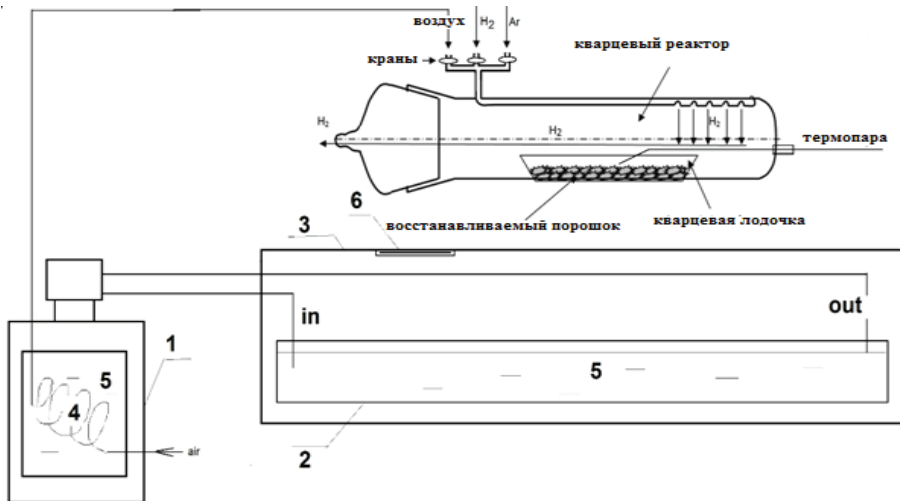


Рис. 5. Схема экспериментальной установки, 1 – криостат НААКЕ-Q, 2 – внешняя ванна охлаждения, 3-теплоизоляция, 4 – виток гибкого шланга для осушения воздуха, 5 – этиловый спирт, 6 – отверстие для киносъёмки.

Кварцевая лодочка было снабжена термопарой хромель - алюмель (диаметр 0.3 мм), помещенной в порошок; термопара не касалась стенок лодочки. В ряде опытов реактор после синтеза и охлаждения до комнатной температуры помещали во внешнюю ванну криостата НААКЕ-Q (Германия), охлаждали до $0 \div -35$ °С в потоке аргона с использованием этилового спирта как хладагента [34]. После достижения необходимой температуры поток аргона заменяли потоком сухого воздуха для пассивации нанопорошка. Для осушки воздух пропускали через колонку с твердой щелочью (KOH) длиной 0.6 м и витки гибкого шланга, помещенного во внутреннюю ванну криостата. Разогрев порошка после замены газовых потоков указывал на начало процесса взаимодействия с воздухом. Если воспламенение происходило, то поверхность образца изменяла черный цвет на желто-зелёный (WO_3 желто-зелёный). Если воспламенение отсутствовало в течение 30 минут, поток воздуха заменяли потоком аргона, и реактор нагревали до комнатной температуры.

Тогда кварцевую лодочку с пассивированным порошком извлекали из реактора и сразу помещали на никелевую фольгу, чтобы избежать воспламенения. Затем никелевую фольгу с нанопорошком помещали на предметный столик для видеозаписи. Процесс извлечения лодочки и размещения нанопорошка на столе занимал около 5 с.

В другой серии экспериментов пассивацию нанопорошка W проводили при 20 °С в течение 1 часа в потоке аргона, содержащего 3% воздуха.

Для установления режимов горения нанопорошков W использовали цветную видеокамеру Nikon 1 (30 кадров в секунду) и инфракрасную камеру Flir 60 (30 кадров в секунду, 320x240 pix, интервал чувствительности 8 – 14 μm). Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгеновского диффрактометра ДРОН 3М (Россия) с координатно-чувствительным детектором. Измерение величин удельной поверхности осуществляли с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ.

Нанопорошки, полученные методом химической металлургии при 480° С из всех трех используемых исходных порошков WO_3 , пирофорны. Типичные последовательности видеокадров самовоспламенения и горения в воздухе синтезированного нанопорошка из (WO_3 (1), 2-мм толщина слоя), представлены на рис. 6а.

На рис. 6б представлены последовательности ИК-видеокадров горения в воздухе нанопорошка (исходный порошок WO_3 (1), 2-миллиметровая толщина), полученного в тех же условиях. Как видно из рис. 6, фронт горения возникает у кромки образцов и распространяется к центру засыпки. Максимальная температура горения превышает 670 °С. Таким же образом горят порошки, полученные из образцов WO_3 (2) и WO_3 (3).

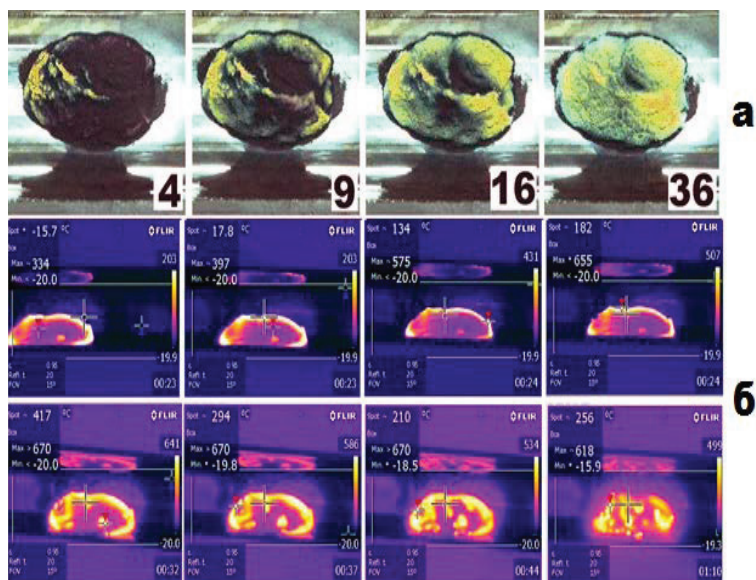


Рис. 6. а) Горение в воздухе нанопорошка, полученного методом химической металлургии при 480 °С (образец 1, 2-мм толщина); 20 °С, 30 кадров в секунду. Внизу справа на каждом кадре время в секундах после включения режима видеосъемки.

б) Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки горения в воздухе нанопорошка (образец 1, 2-мм толщина) полученного методом химической металлургии при 480 °С, начальная температура 20 °С, 30 кадров в секунду. Внизу справа на каждом кадре время (минуты - секунды) после включения режима видеосъемки.

Нанопорошки α -W, полученные при 640 °С из всех используемых исходных порошков WO_3 не пирофорны, т.к. при температуре 20 °С на воздухе не самовоспламеняются. Саморазогрев образцов извлеченных из реактора сразу после синтеза не приводит к распространению фронта пламени, однако после завершения стадии саморазогрева и охлаждения образцов до комнатной температуры горение любого образца нанопорошка W можно инициировать нагретой провололочкой. При инициировании нагретой провололочкой режим горения нанопорошка α -W, как видно из рис. 7а, является неоднородным (finger-like). Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки саморазогрева в воздухе образцов нанопорошка α -W (начальная температура 20 °С) различной толщины (1,2,3-мм, слева направо) полученных методом химической металлургии при 640 °С приведена на рис.7б (2 левых кадра).

Саморозогрев образцов, извлеченных из реактора сразу после синтеза (рис.7б, 2 левых кадра), не приводит к распространению фронта пламени, однако после завершения стадии саморозогрева и охлаждения образцов до комнатной температуры горение любого образца нанопорошка W можно инициировать нагретой провололочкой (два правых кадра на рис. 7б). Как видно из рис. 7б инициированный образец горит неоднородно, максимальная температура образца на “кончике” “пальца (finger)” превышает 670 °С.

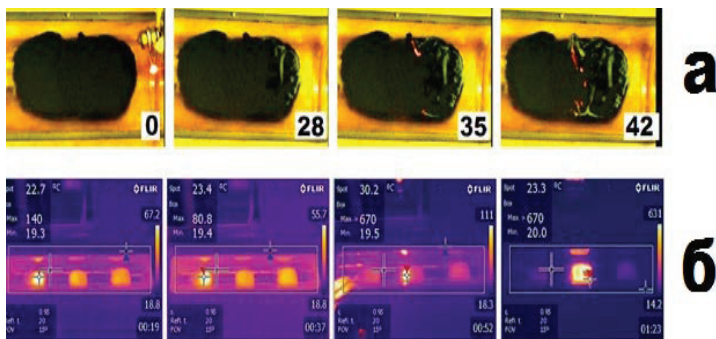


Рис. 7. а) Инициированное горение в воздухе нанопорошка W (исходный порошок марки (1)), полученного методом химической металлургии при 640 °С (образец 2-мм толщины). Начальная температура 20 °С. Внизу справа на каждом кадре время в секундах после инициирования.

б) Последовательность кадров инфракрасной видеосъёмки саморозогрева в воздухе образцов нанопорошка α-W (начальная температура 20 °С) различной толщины (1,2,3-мм, слева направо) полученных методом химической металлургии при 640 °С (два левых кадра). Два правых кадра – инициированное горение центрального образца, толщиной 2 мм. Внизу справа на каждом кадре время (минуты- секунды) после включения режима видеосъёмки,

Зависимости разогрева нанопорошка W, полученного при 480 °С из оксида вольфрама марки 1, от времени в течение пассивации в потоке сухого воздуха при начальных температурах –34 °С (квадраты), –30°С (жирные кружки) и – 24 °С (кружки) представлены на рис. 8. Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона пассивирующим потоком сухого воздуха. Как видно из рисунка, максимальный разогрев при начальной температуре пассивации – 24 °С составляет 170 °С, в этом случае цвет

образца изменяется на жёлтый; разогрев при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, разогрев при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$; в обоих случаях образцы не изменяют цвет.

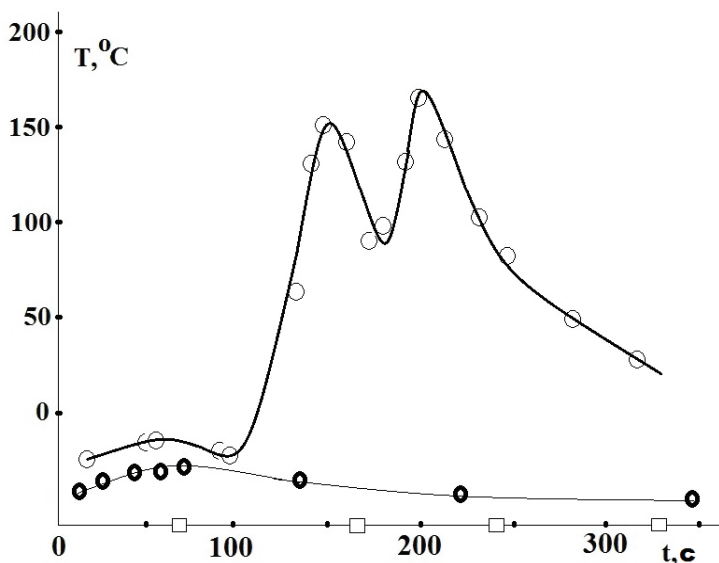


Рис. 8. Зависимость разогрева образца от времени в течение пассивации при $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ (квадраты), $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (жирные кружки) – $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кружки). Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона на поток сухого воздуха.

Сравнительно малые величины разогрева при $T_0 = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$, вероятно, связаны с выделением тепла при пассивации наночастиц вольфрама. Однако, в отличие от нанопорошков железа и никеля, такой способ обработки полученных нанопорошков не обеспечивал пассивации нанопорошка W, т.к. образец самовоспламеняется при контакте с воздухом. Воспламенения нанопорошка удалось избежать если сразу после извлечения из реактора его помещали на фольгу из никеля. Таким образом, пассивация при температурах ниже нуля оказалась неэффективной без дополнительного отвода тепла в металлическую фольгу. Поэтому в основной серии экспериментов пассивацию проводили при комнатной температуре в течение 1 часа в потоке аргона, содержащего 3% воздуха. Эта процедура исключала самовоспламенение нанопорошка при контакте с воздухом.

Для всех трех использованных прекурсоров удельные площади поверхности нанопорошков, определённые методом БЭТ, как для полученных при $480\text{ }^{\circ}\text{C}$

(пассивированных), так и при 640 °С (не пассивированных), составили 15 ± 3 м²/г и 9 ± 3 м²/г соответственно. Для всех трех использованных прекурсоров рентгенофазовый анализ нанопорошков W, полученных при 640 °С, показал, что они содержат только α -W (рис. 9а). Пассивированные нанопорошки, полученные при 500 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2, содержат α -W, β -W и WO_{2,9} (рис.9б).

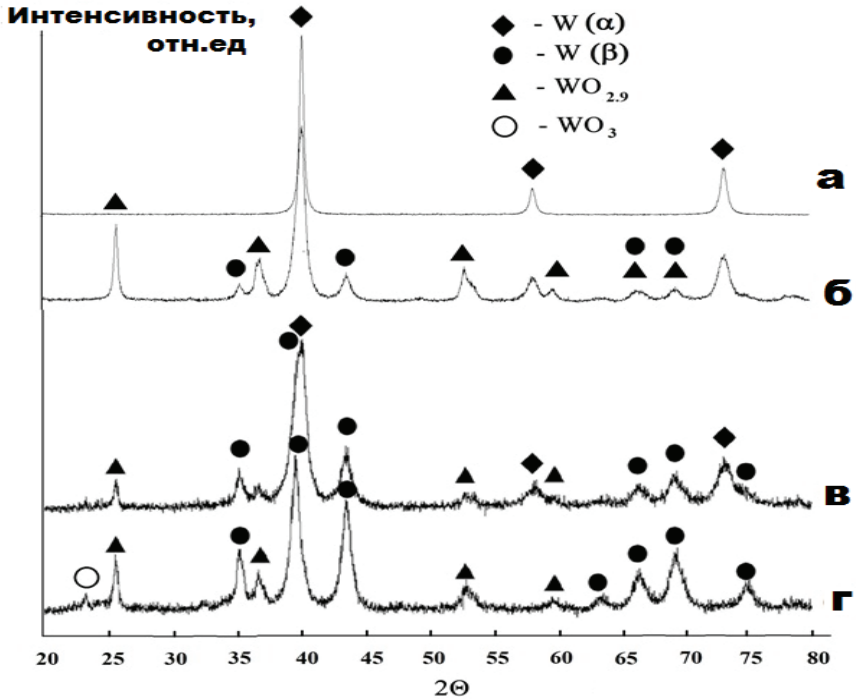


Рис. 9. а) Рентгенофазовый анализ нанопорошка W, полученного при 640 °С и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20 °С (исходный порошок марки (1)).

б) Рентгенофазовый анализ нанопорошка, полученного при 500 °С и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20 °С (исходный порошок марки (2)).

в) Рентгенофазовый анализ нанопорошка, полученного при 480 °С и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20 °С (исходный порошок марки (2)).

г) Рентгенофазовый анализ нанопорошка W, полученного при 480 °С и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20 °С (исходный порошок марки (3)).

Образец нанопорошка W, полученный из оксида вольфрама марки 3 при 480 °С, содержит только β-W и следы WO_{2,9} и WO₃ (рис. 9г), наличие которых, очевидно, связано с процедурой пассивации. Следует отметить, что температурный интервал синтеза β-W, полученного в работе, очень узок: 470÷490 °С, при этом в [24] оптимальная температура составила 500 °С. На рис. 9в для сравнения приведены результаты рентгенофазового анализа нанопорошка, полученного из оксида вольфрама марки 2 при 480 °С. Видно, что этот нанопорошок представляет собой смесь α-W, β-W, WO₃ и WO_{2,9}. Выше 640 °С получается только α-W.

Приведём основные результаты данного параграфа.

Нанопорошки вольфрама синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при 440÷640 °С из образцов с различной удельной поверхностью: 2 м²/г (1), 11 м²/г (2), 0.8 м²/г (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640 °С для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным α-W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α-W, β-W и WO_{2,9}; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β-W со следами WO₃ и WO_{2,9}. температурный интервал синтеза β-W, полученного в работе, очень узкий: 470÷490 °С.

Удельная поверхность нанопорошков α-W составляет 10 ± 2 м²/г; у смеси β-W со следами WO₃ и WO_{2,9} она составляет 18 ± 1 м²/г. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков вольфрама, полученных при различных температурах.

§3. Горение компактированных образцов из нанопорошков железа.

Литературные данные по получению и свойствам компактных образцов из нанопорошков довольно ограничены. В [35] исследованы особенности распространения пламени по таблеткам из смесей нанопорошков Al/CuO (т.н. нанотермиты) в зависимости от плотности при лазерном инициировании горения. Было установлено, что менее

плотные образцы (пористость 90%) воспламеняются быстрее и скорость распространения пламени в них на порядок выше, чем в более плотных образцах (пористость 50%). Эти результаты, по мнению авторов, указывают на изменение механизма горения с возрастанием плотности компактированного образца от конвективного механизма к диффузионному. Аналогичные измерения, описанные в монографии [36], были проведены с образцами нанопорошков Al/MoO₃ и полученные для этого нанотермита результаты качественно те же. Следует обратить внимание на то, что в литературе отсутствуют данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов.

В настоящем параграфе описано экспериментальное установление особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе.

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований процессов воспламенения и пассивации использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом. Главными стадиями синтеза металлического нанопорошка являются осаждение гидроксида металла, сушка и восстановление [37]. Синтез гидроксида железа выполняли гетерофазным взаимодействием твердой соли металла с раствором щелочи. После осаждения гидроксида железа его сначала промывали в воронке Бюхнера до pH=7 и затем сушили на воздухе до пыления. Для получения металлического нанопорошка порошок гидроксида железа восстанавливали в печи в течение 1 ч при 400 °С в потоке водорода в реакторе (схема реактора приведена на рис. 5); затем реактор извлекали из печи и охлаждали на воздухе до 20 °С в потоке аргона. Затем кварцевую лодочку длиной 19 см и шириной 3 см с нанопорошком перемещали из реактора в переносной кварцевый сосуд, заполненный аргоном при атмосферном давлении. В отдельной серии экспериментов кварцевую лодочку с нанопорошком извлекали из реактора и устанавливали на предметный столик для киносъёмки с использованием инфракрасной камеры Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности 8 ÷ 14 µm).

Компактирование нанопорошков осуществляли в оригинальной установке, снабжённой обогреваемой прессформой (рис.10). Установка включает в себя герметичный бокс с весами, прессом, шлюзом и электрическими вводами для подключения устройств нагрева, инициирования и измерения, а также обогреваемую прессформу, в которую помещали необходимое количество непассивированного нанопорошка железа. Установка

позволяет получать компактные изделия даже из пиррофорных (непассивированных) нанопорошков, т.к. все операции с нанопорошками начиная от вскрытия сосудов с нанопорошками, их взвешивания и прессования до нагрева образцов проводятся в герметичном боксе, заполненном инертным газом (аргоном) и снабжённым шлюзом для смены порошков и образцов. Из нанопорошка железа [37] были получены и исследованы цилиндрические компактные образцы диаметром 5 мм, длиной $7.7 \div 11.8$ мм и плотностью $2.55 \div 3.84$ г/см³.

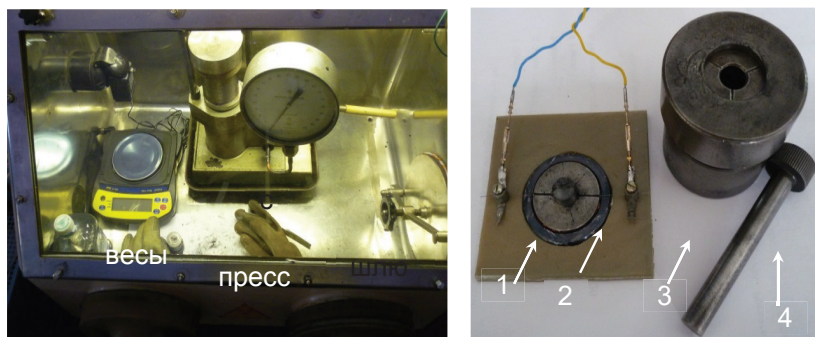


Рис. 10. Общий вид установки (герметичный бокс с весами, прессом, шлюзом и электрическими вводами для подключения нагрева, инициирования, измерительных устройств) и прессформы.

Особенность прессформы заключается в возможности программированного нагрева образцов, спрессованных из порошков металлов, в атмосфере инертного газа. Для контроля температуры разогрева в нижнем пуансоне прессформы (1) имеется прорезь для установки П-образной термопары толщиной 50-100 мкм (2), изолированной от пуансона (1), прессформы (3) и верхнего пуансона (4). Для уменьшения теплотерь прессуемый порошок отделяется от пуансонов теплоизолирующими прокладками. Запись сигнала от термопары производится на компьютер через аналогово-цифровой преобразователь с частотой 1 кГц. Для изучения изменения распределения температуры по поверхности образца во времени и определения максимальной температуры в каждый момент времени использовали инфракрасную камеру Flir 60 и видеокамеру SONY – FDR – AX - 33. Инфракрасной камерой регистрировали температуру верхнего торца образца, оптической видеокамерой регистрировали горение образца сбоку.

Результаты и обсуждение

На рис. 11 представлены типичные результаты оптической киносъёмки горения цилиндрических образцов, изготовленных из нанопорошка железа а) высотой 7.7 мм и плотностью 3.84 г/см³ и б) высотой 9.5 мм и плотностью 3.22 г/см³.

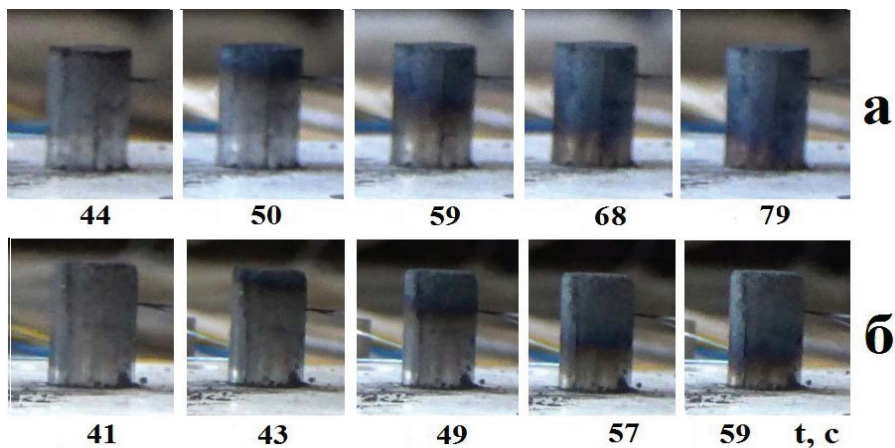


Рис. 11. Результаты оптической киносъёмки горения цилиндрических образцов, изготовленных из нанопорошка железа:

а) высотой 7.7 мм и плотностью 3.84 г/см³, б) высотой 9.5 мм и плотностью 3.22 г/см³.

Обратим внимание на то, что самовоспламенение образца (внешнее инициирование отсутствует) начинается с наименее экранированного от окислителя верхнего торца, причём, как будет показано ниже, самовоспламенение возникает практически сразу на всей поверхности торца. Как видно из рис. 11, от верхнего торца образца распространяется вниз волна горения приблизительно с постоянной скоростью.

Оценки скорости горения V , определённой по трём точкам на фронте горения, который визуализируется весьма отчётливо в виде горизонтальной тёмной полосы, дают для образца а) $V \approx 0.019$ см/с, а для образца б) $V \approx 0.047$ см/с. Это означает, что скорость распространения пламени в менее плотном образце а) заметно выше чем в более плотном образце б), то есть процесс переноса окислителя внутрь образца играет важную роль в горении компактированных образцов из нанопорошков железа. Этот результат аналогичен результатам, полученным в [35, 36] для инициированного горения нанотермитов.

Рассмотрим изменение температур горения образцов различной плотности при самовоспламенении. На рис. 12 представлены типичные кадры самовоспламенения и горения образцов нанопорошка железа толщиной 1 мм (слева на каждом кадре) и 4 мм

(справа на каждом кадре) непосредственно после извлечения из реактора на атмосферный воздух. Видно, что более тонкий образец нагревается слабее ввиду более интенсивного теплоотвода: красный треугольник, указывающий на максимальную температуру на всех кадрах, расположен на образце толщиной 4 мм.

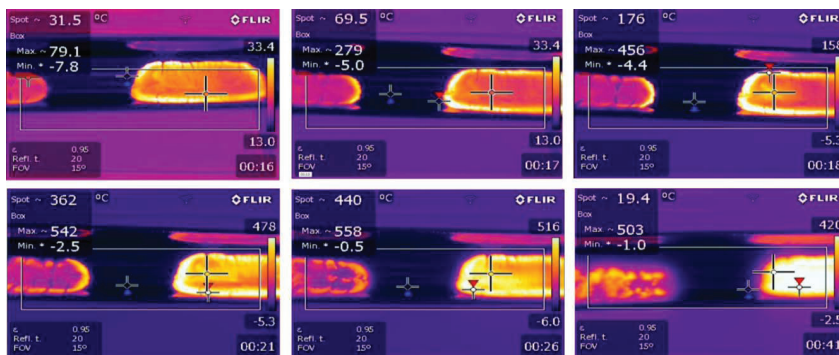


Рис. 12. Типичные кадры самовоспламенения и горения образцов нанопорошка железа толщиной 1 мм (слева на каждом кадре) и 4 мм (справа на каждом кадре) непосредственно после извлечения из реактора.

Из рис. 12 видно, что максимальная температура горения образца насыпного нанопорошка железа составляет 560 °С (5-й кадр при 26 с). С увеличением плотности компактированных образцов максимальная температура горения уменьшается. Например, на рис. 13 приведены типичные кадры горения компактированного образца нанопорошка железа плотностью 2.91 г/см³.

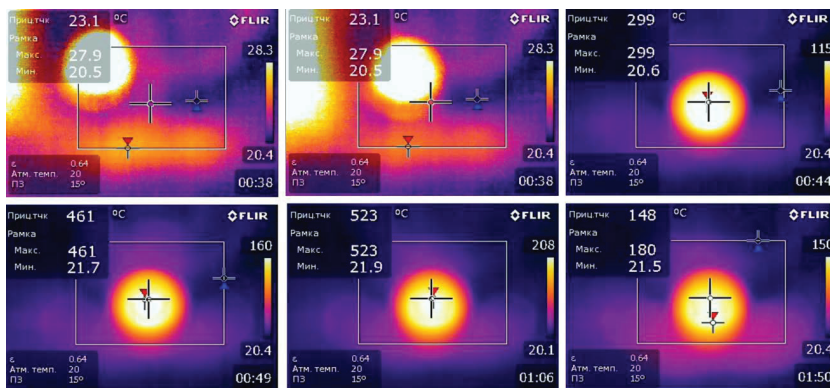


Рис. 13. Типичные кадры горения компактированного образца нанопорошка железа плотностью 2.91 г/см³. На двух первых кадрах (вверху слева) представлено перенесение образца из установки для компактирования на предметный столик для киносъёмки.

Видно (5-й кадр при 1 мин.6 с), что максимальная температура горения компактированного образца меньше чем максимальная температура, достигаемая при горении засыпки (см. рис.12). С увеличением плотности компакта максимальная температура горения уменьшается. Это иллюстрирует рис. 14, на котором приведены зависимости максимальной температуры горения от времени для компактированных образцов разной плотности.

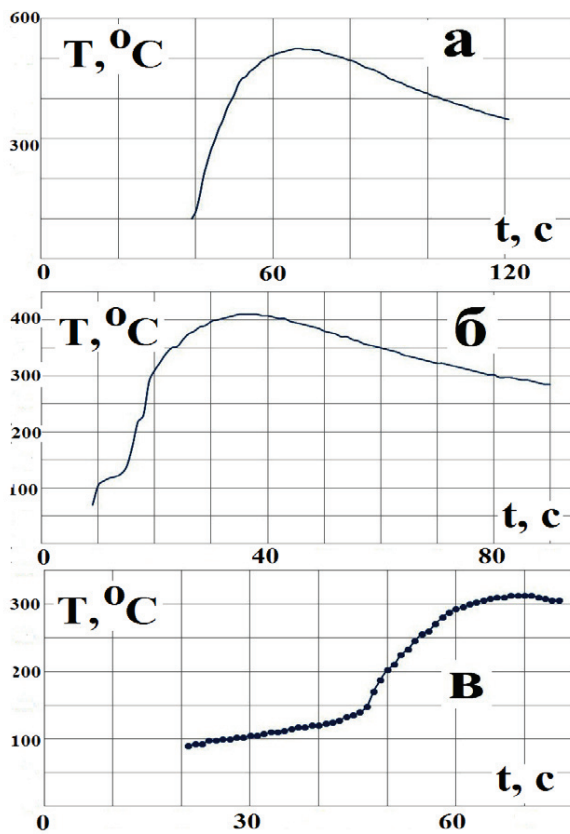


Рис. 14. Зависимости максимальной температуры горения от времени для компактированных образцов разной плотности: а) 2.91 г/см^3 , б) 3.37 г/см^3 , в) 3.84 г/см^3 .

Полученные результаты означают, что скорость распространения фронта горения и максимальная температура горения компактированных образцов, изготовленных из неpassивированных нанопорошков железа, уменьшаются с увеличением плотности компакта. Поскольку ранее подобные закономерности наблюдали для инициированного

горения нанотермитов ($\text{Al} + \text{CuO}$, $\text{Al} + \text{MoO}_3$) [35, 36], можно полагать, что эти закономерности носят общий характер для горючих или пирофорных компактированных наносистем.

Выводы к Главе 8

Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с.

Нанопорошок обладает примерно в 4 раза большей удельной поверхностью, чем нанопорошок, полученный химико-металлургическим методом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы.

Нанопорошки вольфрама синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440 \div 640$ °С из образцов с различной удельной поверхностью. Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640 °С для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным α -W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α -W, β -W и $\text{WO}_{2.9}$; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO_3 и $\text{WO}_{2.9}$. температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: $470 \div 490$ °С. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет 10 ± 2 м²/г; у смеси β -W со следами WO_3 и $\text{WO}_{2.9}$ она составляет 18 ± 1 м²/г. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков вольфрама, полученных при различных температурах. Осуществлены предварительные экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Целью исследований

являлось определение диапазона температур, при котором можно безопасно осуществлять технологические операции с компактными образцами из неpassивированных нанопорошков железа. Установлено, что скорость распространения фронта горения и максимальная температура горения компактированных образцов, изготовленных из неpassивированных нанопорошков железа, уменьшаются с увеличением плотности компакта.

Литература к Главе 8

1. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Алымов М.И. Критические явления и размерные эффекты в автоволновых процессах с экзотермическими реакциями. Саратов: Издательство «КУБиК», 2019. 338 с. ISBN 978-5-91818-595-7.
2. Б.С. Сеплярский, Т.П. Ивлева, М.И. Алымов. Макрокинетический анализ процесса пассивации пирофорных порошков. Доклады академии наук. Физическая химия. 2018. том 478, № 3. С. 310-314.
3. Michail I. Alymov, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, V.A.Zelensky, A.B.Ankudinov, The Method of Preparation of Ni Nanopowders with Controlled Mean Specific Surface and Pyrophoricity, UNITED JOURNAL OF CHEMISTRY www.unitedjchem.org, 2018, Vol. 01, No.(1): Pg. 82-91.
4. P. Zijlstra, M. Orrit, Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications, *Reports on Progress in Physics*, 2011, **74**, 106401.
5. A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi, Metal-based inkjet inks for printed electronics, *Open Applied Physics J.*, 2011, **4**, 19.
6. R. Gréget, G.L. Nealon, B. Vileno, P. Turek, C. Mény, F. Ott, A. Derory, E. Voirin, E. Rivière, A. Rogalev, Magnetic properties of gold nanoparticles: a room-temperature quantum effect, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3092.
7. R.R. Letfullin, C.B. Iversen, T.F. George, Modeling nanophotothermal therapy: kinetics of thermal ablation of healthy and cancerous cell organelles and gold nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotech., Bio. and Med.*, 2011, **7**, 137.
8. Wei, Y.; Chen, S.; Kowalczyk, B.; Huda, S.; Gray, T. P.; Grzybowski, B. A. , 2010, Synthesis of stable, low-dispersity copper nanoparticles and nanorods and their antifungal and catalytic properties, *J. Phys. Chem. C* **114**, 15612.
9. Ramyadevi, J.; Jeyasubramanian, K.; Marikani, A.; Rajakumar, G.; Rahuman, A. A. , 2012, Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Mater. Lett.* **71**: 114.

10. Dhas, N.A.; Raj, C.P.; Gedanken, A. , Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles, 1998, *Chem. Mater.*, 10, 1446.
11. H. Hashemipour, M.E. Zadeh, R. Pourakbari, P. Rahimi, *Inter. J. of Physical Sciences*, Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method, 2011, **6**, 4331.
12. M. Salavati-Niasari, F. Davar, Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor, *Materials Letters*, 2009, **63**, 441.
13. B.K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J.S. Kim, Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing, *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 7706.
14. E. Egorova, A. Revina, Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2000, **168**, 87.
15. R. Zhou, X. Wu, X. Hao, F. Zhou, H. Li, W. Rao, Oxidation of Copper Nanoparticles Protected with Different Coatings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, **266**, 599.
16. J.N. Solanki, R. Sengupta, Z. Murthy, Synthesis of Copper Nanoparticles, *Solid State Sciences*, 2010, **12**, 1560.
- 17 L. Francis, A.S. Nair, R. Jose, S. Ramakrishna, V. Thavasi and E. Marsano, Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells from rutile nanofibers and nanorods, *Energy*, 36, 627-632, (2011)
18. K. Tian, C. Liu, H. Yang, X. Ren, Sensors and Actuators of transition metal elements, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2012, **397**, 12.
19. Michail I. Alymov, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor A. Zelensky and Alexey B. Ankudinov, Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in the air, *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, 452.
20. Thomas M.Gorrie, Peter W.Kopf and Sidney Toby, Kinetics of the reaction of some pyrophoric metals with oxygen, *J.Phys.Chem.*, 1967, 71, 3842.
21. B.K. Sharma, *Objective Question Bank in Chemistry*, Krishns Prakashan Media Ltd., India, 2009, 488 P.
22. <https://www.nanoshel.com/topics/nanoshel-llc-news/>
23. A. G. Gnedovets, A. B. Ankudinov, V. A. Zelenskii, E. P. Kovalev, H. Wisniewska_Weinert, and M. I. Alymov, *Perspektivnyye Materialy*, 2015, **12**, 62 [Inorganic Materials: Applied Research, 2016, **7**, 303] (in Russian).

24. W. R. Morcom, W. L. Worrell, H. G. Sell, H. I. Kaplan, The preparation and characterization of beta-tungsten, a metastable tungsten phase, *Metallurgical Transactions*, January 1974, 5:155,
25. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Spintronics: Fundamentals and Applications*, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
26. S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, *Science* **294**, 1488 (2001)
27. M. Johnson and R. H. Silsbee, *Interfacial Charge-Spin Coupling: Injection and Detection of Spin Magnetization in Metals*, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1790 (1985).
28. T. Jungwirth, J. Wunderlich, and K. Olejnik, *Spin Hall Effect Devices*, *Nat. Mater.* **11**, 382 (2012).
29. C. F. Pai, L. Liu, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Spin Transfer Torque Devices Utilizing the Giant Spin Hall Effect of Tungsten*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 122404 (2012).
30. Q. Hao, W. Chen, and G. Xiao, *Beta (β) Tungsten Thin Films: Structure, Electron Transport, and Giant Spin Hall Effect*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 182403 (2015).
31. G. Hägg and N. Schönberg, ' β -Tungsten' as a Tungsten Oxide, *Acta Crystallogr.* **7**, 351 (1954).
32. P. Petroff, T. T. Sheng, A. K. Sinha, G. A. Rozgonyi, and F. B. Alexander, *Microstructure, Growth, Resistivity, and Stresses in Thin Tungsten Films Deposited by RF Sputtering*, *J. Appl. Phys.* **44**, 2545 (1973).
33. Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert, *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, 1998, Kluwer Academic / Plenum Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 447 P.
34. Michail I. Alymov, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor A. Zelensky and Alexey B. Ankudinov, Passivation of iron nanoparticles at subzero temperatures, *Mendelev Commun.*, 2017, **27**, 482-484.
35. Florin Saceleanu, Mahmoud Idir, Nabih Chaumeix and John Z. Wen, Combustion Characteristics of Physically Mixed 40 nm Aluminum/Copper Oxide Nanothermites Using Laser Ignition, *Frontiers in Chemistry*, original research published: 09 October 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00465.
36. Alexander A. Gromov, Ulrich Teipel, *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*, 2014, John Wiley & Sons, 417 P.
37. Michail I. Alymov, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Victor A. Zelensky, Alexey B. Ankudinov, Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in the air, *Mendelev Commun.*, 2016, V.26,452-454.

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-С 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 мм², 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 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.

На примере горения стехиометрических смесей н-пентана (C_5H_{12}) с воздухом, разбавленных углекислым газом (CO_2) и аргоном (Ar), при общем атмосферном давлении показано, что при переходе распространения фронта пламени ФП от сферического к распространению в трубе в реакторе возникают явления, обусловленные неустойчивостью плоского пламени. Показано, что при торможении ФП вблизи торцевой стенки реактора 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 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 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 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 ± 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 приближённого 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. Проведённое моделирование в малых объёмах позволяет предположить, что в случае нештатной ситуации через открытый ventиль, расположенный в центре конфузора, находящегося в трубе, пламя не проникнет. При этом наиболее эффективным двухсторонним 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 ventиль.

Экспериментально исследованы особенности проникновения фронта пламени через прямоугольные отверстия в сравнении с круглыми отверстиями с использованием цветной киносъёмки 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 киносъёмкой, установлено, что радикалы C_2 в регистрируемых количествах и основное тепловыделение в процессе горения метана 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” пламёна в одном эксперименте. Полученный результат также важен для верификации численных моделей горения метана. Кроме того, полученные результаты важны для решения проблем безопасности взрыва для объёмов со сложной геометрией.

Установлено, что температура воспламенения смеси 40% H_2 - воздух в присутствии металлического палладия (70 °C, 1 атм) на ~ 200 °C меньше, чем над поверхностью платины (260 °C, 1 атм). Кроме того, Pd инициирует воспламенение смесей (30+60% H_2 + 70+40% CH_4) стехном + воздух; фольга Pt не инициирует горение этих смесей до 450 °C. 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 ($\theta=0.9$, $T=317$ °C) и 30% пропан + 70% водород + воздух ($\theta=1$, 106 °C), измеренная методом “подхода снизу” по температуре, уменьшается в ходе последующих воспламенений и составляет 270 °C для смеси, содержащей водород – метан и 32 °C 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 $19 \div 35$ °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%H₂ + 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 иницировании 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 расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления $H + NO_2 \rightarrow 2OH$ в процессе иницирования воспламенения нагретой проволокой.

Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно иницировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Этот нанопорошок обладает приблизительно в 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), чем нанопорошок, полученный химико-металлургическим методом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков меди, полученных различными методами.

Нанопорошки вольфрама синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440 \div 640$ °С из образцов с различной удельной поверхностью: 2 м²/г (1), 11 м²/г (2), 0.8 м²/г (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640 °С для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным α -W. Его горение может быть иницировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок,

синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α -W, β -W и $WO_{2,9}$; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO_3 и $WO_{2,9}$. Температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: 470÷490 °С. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет $10 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$; у смеси β -W со следами WO_3 и $WO_{2,9}$ она составляет $18 \pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков вольфрама, полученных при различных температурах.

Описано экспериментальное установление особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Показано, что скорость распространения фронта горения и максимальная температура горения компактированных образцов, изготовленных из непассивированных нанопорошков железа, уменьшаются с увеличением плотности компакта.

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, зелёный, синий; аддитивная цветовая модель, описывающая способ кодирования цвета для цветовоспроизведения с помощью трёх цветов, которые принято называть основными

CS - Catalytic Stabilization - стабилизация процесса с использованием катализатора

T_0 , P_0 – начальные температура и давление,

θ – доля горючего в газовой смеси.

БЭТ – полимолекулярная адсорбция по Браунауэру – Эмметту - Теллеру

АЭС – атомная электростанция

УФ(С) – ультрафиолетовое излучение С диапазона

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

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

**Дистанционное исследование
процессов горения и взрыва
на основе оптоэлектронных методов**

Подписано в печать 5.06.2019 г. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 16,74. Тираж 110 экз.
Заказ № 2169.

ООО Издательство «КУБиК»
410056, Саратов, ул. Чернышевского, 94 а
тел.: (8452) 60-33-20