

УДК 621.762.212.001

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПЛАМЕН ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ И
МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С МЕЛКОЯЧЕИСТЫМИ ПРЕПЯТСТВИЯМИ
ПРИ ЦЕНТРАЛЬНОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ГОРЕНИЯ ИСКРОВОМ РАЗРЯДОМ.****И.М.Набоко ¹, Н.М.Рубцов ², Б.С.Сеплярский ², В.И.Черныш ², Г.И.Цветков ²**¹ Москва, Объединенный Институт высоких температур РАН,² Московская область, г. Черноголовка, Институт Структурной Макрокинематики
и Проблем Материаловедения РАН**Аннотация**

Показано, что инициированные искровым разрядом пламена бедных смесей водорода (8%-15% H₂ в воздухе) проходят через сеточные сферы из алюминия с размером ячеек 0.04-0.1 мм², при этом пламя смеси 15% H₂ в воздухе после прохождения препятствия ускоряется. В присутствии препятствия при распространении пламени в смесях 10% и 15% H₂ есть основания предположить возникновение в реакторе акустических колебаний газа. Возникновение колебаний происходит раньше во времени в присутствии сферы меньшего диаметра. Пламя смеси 7.5% H₂ 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.

**INTERACTION OF SPHERICAL HYDROGEN-AIR AND METHANE-AIR FLAMES WITH
CLOSE-MESHED OBSTACLES BY CENTRAL INITIATION
WITH SPARK DISCHARGE.**

It is shown that spark initiated flames of poor hydrogen air mixtures (8 %-15 % H₂) pass through close-meshed aluminum spherical obstacles with cell size 0.04-0.1 мм²; the flame of 15 % H₂ in air after obstacle is accelerated. In the presence of the obstacle at flame propagation in mixtures of 10 % and 15 % H₂ in air acoustic gas fluctuations occur in the reactor. The smaller spherical obstacle diameter is the earlier fluctuations occur. The flame of 7.5 % H₂ in air doesn't pass through obstacles. It is established that the flame of 8 % natural gas - air mixture passes through obstacles, however after the obstacle flame velocity remains constant; acoustic fluctuations aren't observed. It is shown that the active centers of methane and hydrogen combustion, determining flame propagation, have the different chemical nature.

Влияние препятствий, находящихся в разных объемах, заполненных реакционно-способной смесью, на распространение фронта пламени исследуется давно. Эти исследования проводятся с целью выяснения зависимости характера горения от вида препятствий и возможности воздействовать на интенсивность горения при варьировании геометрии преграды.

Известно, что если горючая смесь находится в достаточном отдалении от концентрационных пределов воспламенения, то скорость распространения пламени при наличии препятствий может быстро возрасти до сверхзвуковых значений [1,2]. 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 [3,4]. Поэтому с практической точки зрения наиболее важный аспект в изучении ускоряющихся пламен обусловлен проблемами взрывобезопасности и связан в основном с переходом быстрого горения в нестационарное (детонационно-подобное), разрушительное воздействие которого эффективнее установившейся волны Чепмена-Жуге [5]. Следует отметить, что воздействие препятствий, согласно [1], 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, способствующее его ускорению [6]. С другой стороны, при контакте пламени с поверхностью следует ожидать возрастания вклада гетерогенных реакций, в частности, обрыва реакционных цепей [7], что должно способствовать замедлению и потуханию пламени. Такой двойкой механизм действия препятствий обуславливает то, что физические методы подавления детонации (сетки, сопла и т.д.) [8] не всегда являются эффективными.

В работе [2] исследовалось влияние турбулизирующих препятствий (сетки и перфорированные сферы с минимальными ячейками 2x2 мм и диаметром отверстий 4 мм соответственно), 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 [2].

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 настоящей работы 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 $T_0 = 298\text{K}$. Эксперименты проводили в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. Реактор был снабжен окном из оптического кварца на одном из торцов (Рис.1). В центре реактора располагали электроды искрового зажигания 6, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. На частично изолированных электродах 6 закрепляли сферу 5, с вырезанными пазами для электродов, изготовленную из сетки, состоящую из двух полусфер, скрепленных пружиной 7. При этом объем, заключенный в сеточной сфере, и внешний реакционный объем контактировали только через ячейки сетки. Использовали сеточные сферы диаметром $d = 3\text{ см}$ (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 [6].

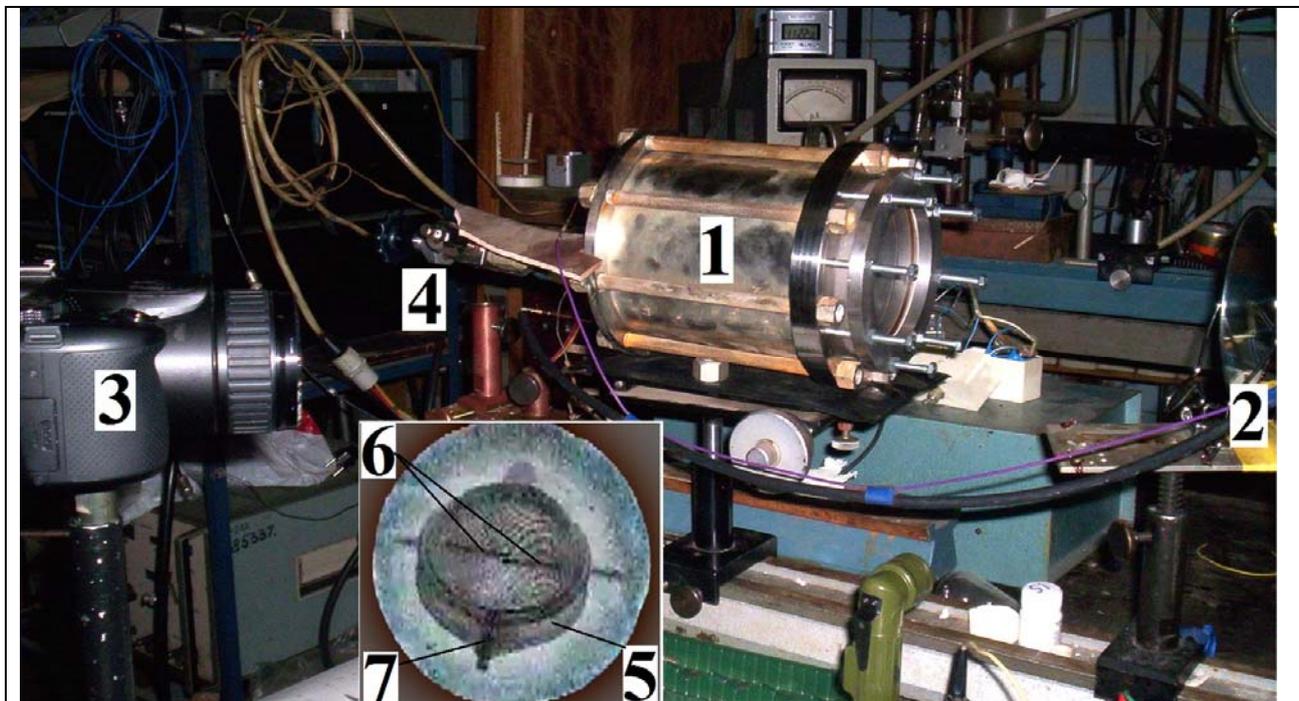


Рис.1. Фотография экспериментальной установки. 1 – реактор из нержавеющей стали, 2 – поворотное зеркало, 3 – скоростная цветная кинокамера Casio Exilim F1 Pro, 4 – вакуумный кран напуска и откачки газа, 5 – сеточная сфера $d =$, 6 – электроды поджига, 7 – пружина. На врезке – вид внутренней части реактора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

Эксперименты проводили в следующей последовательности. В реактор напускали при необходимости CCl_4 , (для более эффективной визуализации зоны горения) Отметим, что добавка до 4 % CCl_4 для данных смесей является инертной [9].Затем напускали водород, или природный газ (ПГ), и добавляли воздух до атмосферного давления. Смесь выдерживали 15 мин для полноты перемешивания и проводили инициирование искрой (энергия разряда составляла 1.5 Дж). Исследование динамики воспламенения и распространения фронта пламени (ФП) осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 с^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и проводили его покадровую обработку.

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 [6]:

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

Величину нормальной скорости распространения пламени Un определяли из соотношения [6]:

$$Un = Vv/\varepsilon_T \quad (2)$$

В выражениях (1), (2) P_b – максимальное давление, P_0 – начальное давление, γ – показатель адиабаты исходной смеси, Vv – видимая скорость пламени.

Результаты и обсуждение эксперимента.

Во всех экспериментах пламя, инициированное внутри сеточной сферы, проходило через ячейки сетки (кроме смеси 4% CCl_4 + 7.5% H_2 с воздухом). Это означает, что взаимодействие сравнительно медленно распространяющегося пламени (нормальная скорость пламени в смеси 15% H_2 с воздухом в ~ 6 раз меньше чем в стехиометрической смеси (≈ 50 см/с) в смеси 10% H_2 с воздухом в ~ 15 раз меньше чем в стехиометрической смеси (≈ 20 см/с) [9]) 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% CCl_4 + 7.5% H_2 с воздухом не проходят через сетки, однако внутри сетки отдельные ячейки пламени наблюдаются. В отсутствие сетки ячеистое пламя этой смеси, также как и в [10], 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 [11], 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 $\sim 5\%$ H_2 [9]).

На Рис. 2 представлены последовательности видеоизображений распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4 , в смесях 10% H_2 и 15% H_2 с воздухом соответственно, иллюстрирующие влияние сеточной сферы на динамику распространения пламени. Видно, что после прохождения преграды фронт пламени в этих смесях заметно возмущен по сравнению с распространением пламени в отсутствие преграды. Из Рис. 2 Па,б видно, что

ФП состоит из мелких ячеек, при этом в процессе его распространения возникают длинноволновые возмущения.

На Рис.2в приведена динамика увеличения радиуса фронта пламени в отсутствие и в присутствии сеточной сферы. Из рисунка видно, что пламя при приближении к сетке замедляется, однако после прохождения препятствия заметно ускоряется в согласии с результатами [2]. Затем у стенки реактора опять наблюдается замедление пламени, связанное с изменением условий расширения продуктов горения [6, 9]. Обращает на себя внимание появление потоков горячего светящегося газа из объема, ограниченного сеткой, которое возникает после достижения пламенем стенок реактора (кадры 17-19 Рис. 2 Пб). В соответствии с имеющимися представлениями о механизме горения водородо - воздушных смесей вторичных экзотермических реакций в этой смеси быть не должно [9]. Наличие сетки должно к тому же приводить к более быстрому охлаждению газа внутри нее. Поэтому поток газа должен быть направлен внутрь сетки. Однако поток газа направлен вовне сеточной сферы. Выяснение причины этого явления требует более детального исследования.

Было установлено, что в присутствии сетчатой сферы распространение пламени как 10% H_2 так и 15% H_2 в воздухе сопровождается характерным резким звуком, т.е. акустическими колебаниями газа. Следует отметить, что распространение пламени в смеси 10% H_2 с воздухом в отсутствие препятствий внутри реактора звуковым эффектом не сопровождается. На Рис.3 приведены зависимости изменения общего давления от времени для указанных смесей при распространении пламени в присутствии сетки. Из Рис.3 Иб видно, что в присутствии сетки в 10% смеси H_2 с воздухом возбуждаются акустические колебания, и скорость подъема давления становится выше по сравнению с процессом в отсутствие сетки в согласии с [2].

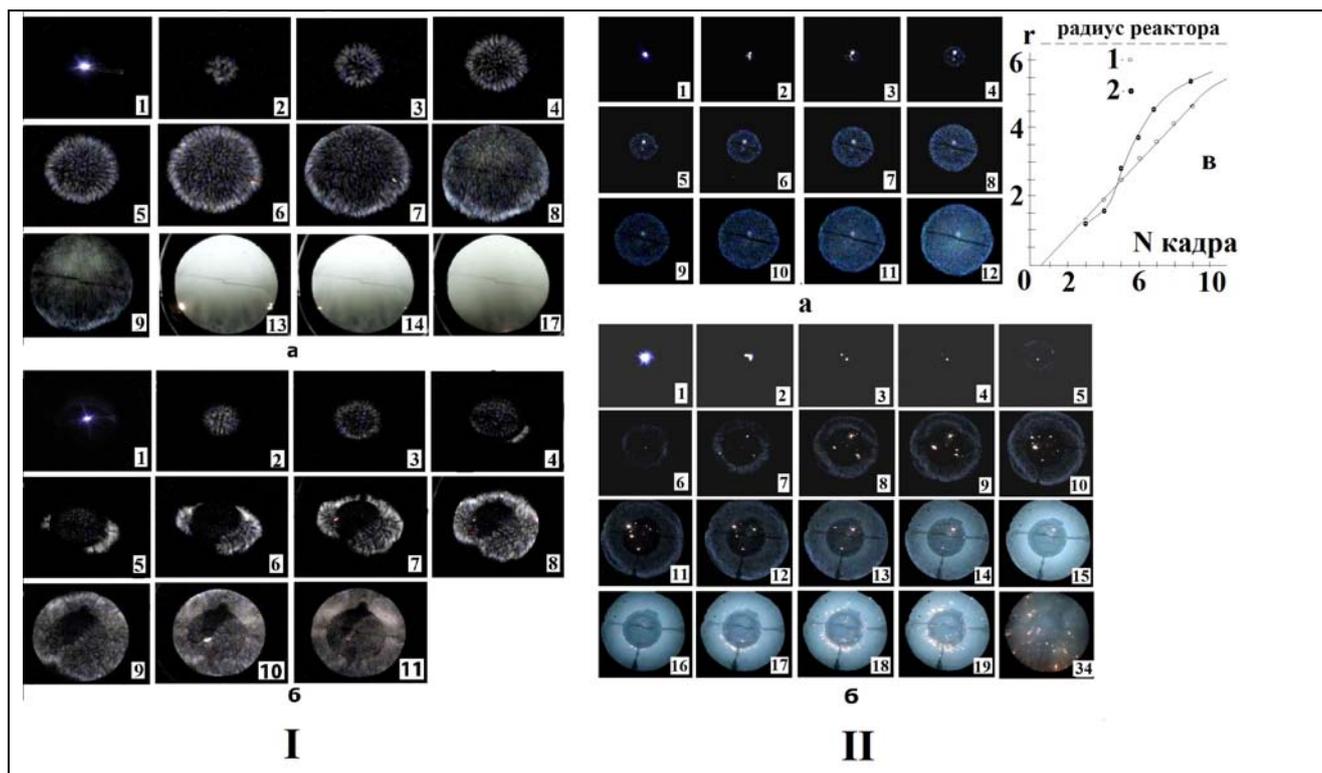


Рис.2. I - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, подсвеченного 4% CCl_4 , в смеси 10% H_2 + 86% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с.

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

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).

Из Рис.3 II видно, что в 15% смеси H_2 с воздухом в отсутствие сетки акустические колебания возбуждаются после достижения максимума давления. В присутствии сетки $d = 3$ см акустические колебания возникают значительно раньше достижения максимума давления, т.е. наличие сетки приводит к более быстрому развитию неустойчивости и обеспечивает интенсификацию процесса горения. Отметим, что в сферической бомбе диаметром 38.4 см, т.е. большего размера, чем используемая в настоящей работе (см. Рис.3 [14], кривая $\phi = 0.4$) акустические колебания возникают раньше достижения максимума давления. Следует обратить внимание на тот факт, что чем больше диаметр сетчатой сферы, тем позже возникают акустические колебания, регистрируемые датчиком давления (ср. Рис. 3 Пб и Пв, ~ 10 мс и ~ 25 мс соответственно). Это означает, что наличие сетчатой преграды приводит к развитию неустойчивостей на фронте горения и возникновению акустических колебаний. В следующей серии экспериментов было показано, что процесс химического

превращения в стехиометрической смеси ПГ с воздухом для всех использованных в данной работе сетчатых сфер полностью охватывает объем реактора.

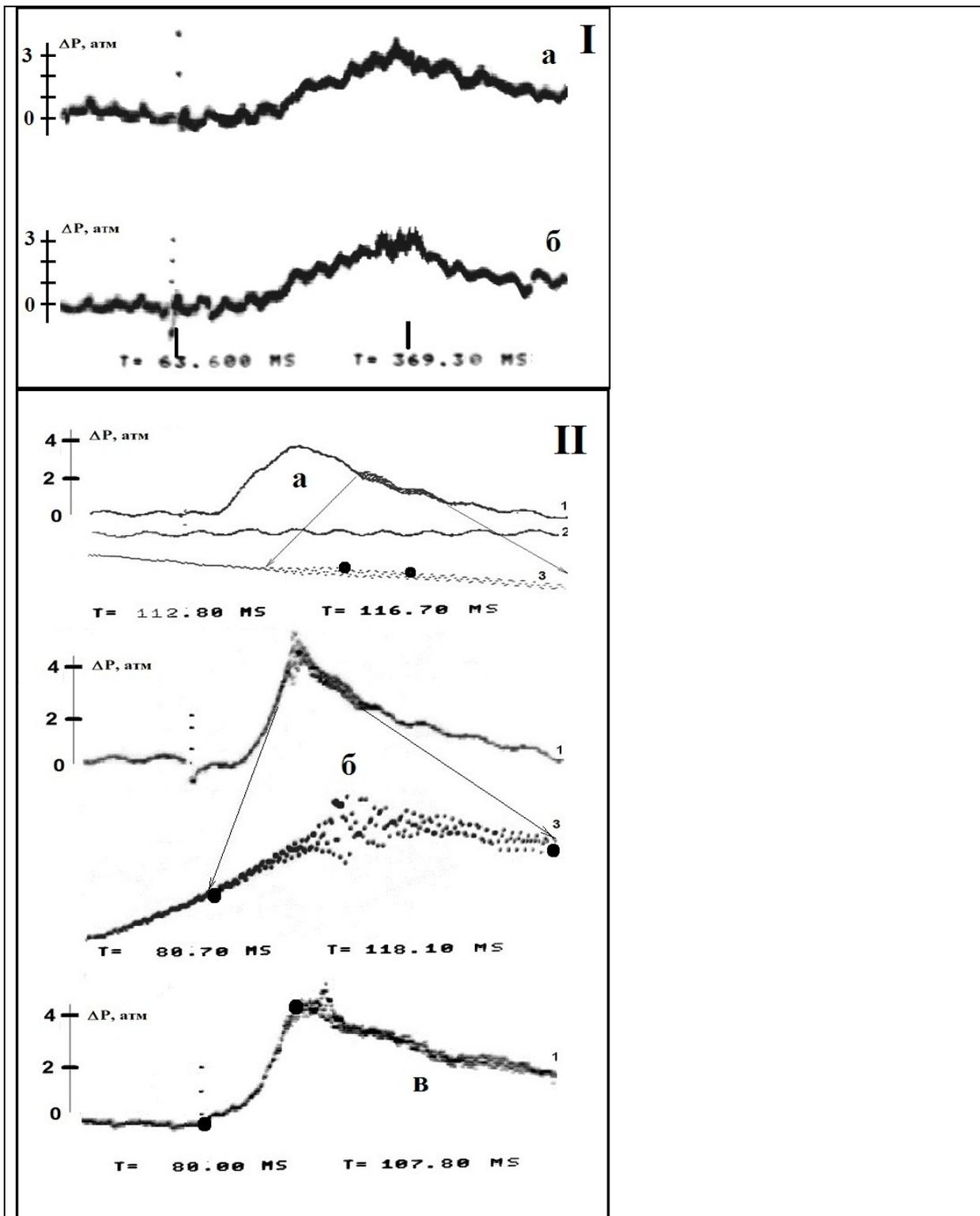
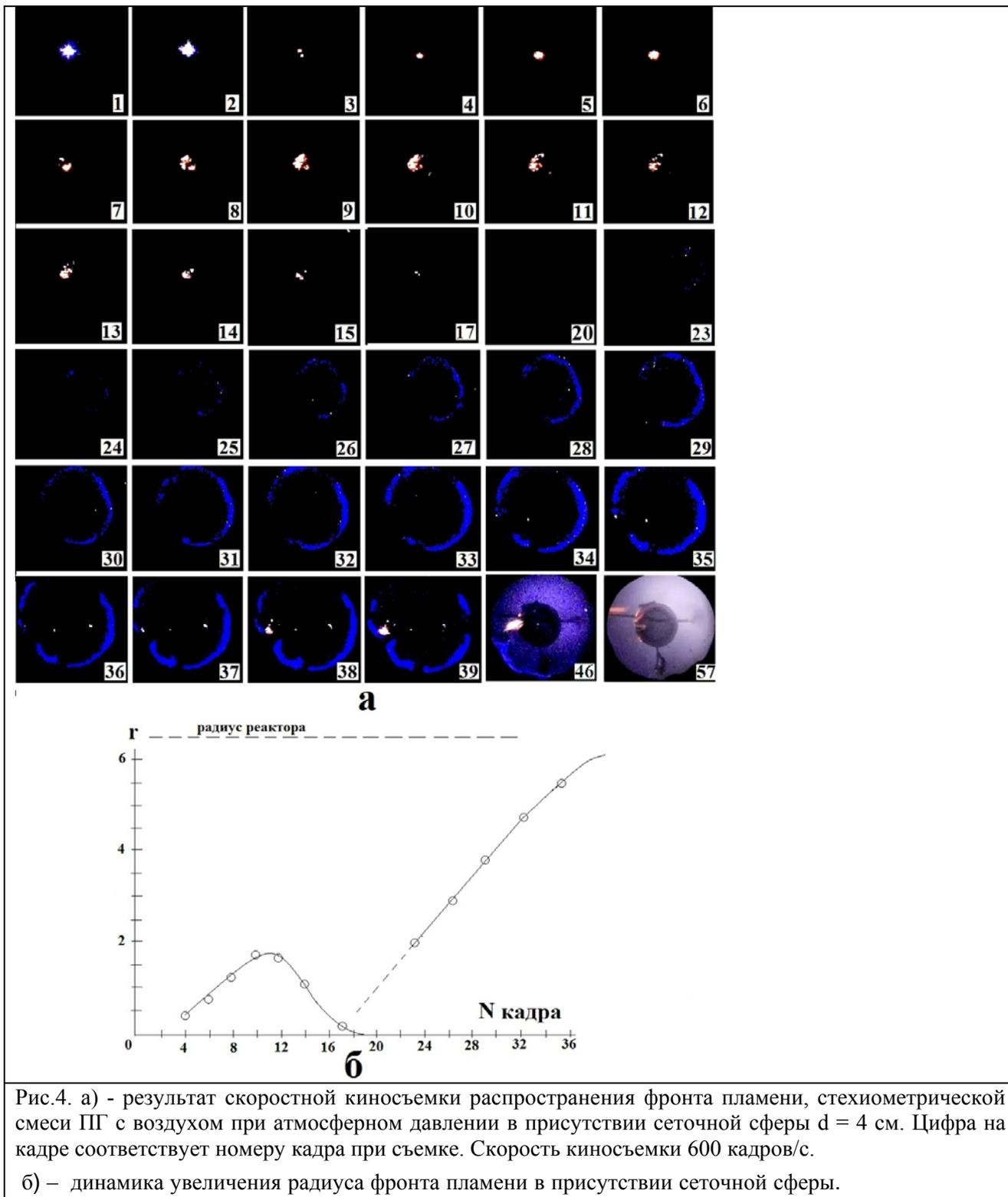


Рис.3. Осциллограммы изменения давления при воспламенении горючих смесей.
 I – 4% $\text{CCl}_4 + 10\% \text{H}_2$ в воздухе; а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сетки $d = 6$ см.
 II - 4% $\text{CCl}_4 + 15\% \text{H}_2$ в воздухе; а) – в отсутствие сетки; б) – в присутствии сетки $d = 3$ см;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

Однако, в отличие от горения водородо-воздушных смесей, у внутренней поверхности сетки наблюдается фактически остановка пламени с исчезновением свечения (Рис.4).



Это означает, что механизм проникновения этого пламени через препятствие отличается от механизма для водородо-воздушных смесей. На Рис.4а приведена последовательность видеоизображений при распространении пламени смеси ПГ с воздухом через сетчатое

препятствие, на Рис. 4б – динамика увеличения радиуса фронта пламени в присутствии сеточной сферы. Из рисунка видно, что при приближении фронта пламени к сеточной сфере пламя практически потухает. После возникновения горения вне 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 [9]). 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 звука при горении данной смеси, т.е. наличие сетчатой преграды не приводит к турбулизации фронта горения и возникновению акустических колебаний.

Укажем, что нормальные скорости пламен смесей 10% H_2 и 15% H_2 с воздухом составляют соответственно 21 и 45 см/с согласно [15], в которой приведены данные нескольких групп авторов по определению Un и кривая средних значений этой величины.

Отметим, что нормальная скорость распространения пламени в смеси ПГ-воздух составляет 35 см/с, т.е. величины Un для рассматриваемых трех смесей близки. При этом молярная теплота сгорания природного газа значительно выше чем водорода [9]. Таким образом, согласно только тепловой теории [6], 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 [16,17]. 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 коротко 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 сопровождается громким звуком, т.е. инициируются акустические колебания газа. Это

происходит тем раньше, чем меньше диаметр сеточной сферы. Пламя 7.5% H₂ 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 звуковым эффектом и, следовательно, возникновением акустических колебаний.

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.

Работа поддержана РФФИ 10-08-00305.

Литература

1. 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.
2. Горев В.А., Мирошников С.Н. Ускоряющееся горение в газовых объемах // Хим. Физика, 1982, №6, с.854-858.
3. 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.
4. 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.
5. Николаев Ю.А., Топчийн М.Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва, 1977, Т.13б №3, С.393 -404.
6. Я.Б. Зельдович, Г.А. Баренблатт, Д.В. Махвиладзе, А.Б. Либрович. Математическая теория распространения пламени, М., Изд-во АН СССР, 1980, 620 с.
7. А.С.Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М: Изд-во АН СССР, 1960, 470 С.
8. 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.
9. B. Lewis, G. Von Elbe, Combustion, Explosions and Flame in Gases, New York, London.: Acad.Press, 1987, 566 p.
10. 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.

11. Rubtsov N.M., Kotelkin V.D. Seplyarskii B.S., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. Investigation into the combustion of lean hydrogen–air mixtures at atmospheric pressure by means of high-speed cinematography, // *Mendeleev Communications*, 2011, V.21, N5, p. 215-217.
12. N.M.Rubtsov, B.S.Seplyarsky, G.I.Tsvetkov, V.I.Chernysh, Nimerical investigation of the effects of surface recombination and initiation for laminar hydrogen flames at atmospheric pressure // *Mendeleev Communications*, 2008, V.18, P.220-222.
13. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Трошин К.Я., Черныш В.И., Цветков Г.И. Цепное воспламенение смесей пропана и пентана с воздухом в нагретом сосуде // *Журнал физической химии*, 2011, Т.85, №10, с.1845-1851.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2012 г.