

РЕЖИМЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПРИ ГОРЕНИИ БЕДНЫХ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК В УСЛОВИЯХ ЦЕНТРИЛЬНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

И.М.Набоко¹, Н.М.Рубцов², Б.С.Сеплярский², К.Я.Трошин³, В.И.Черныш²,
Г.И.Цветков²

¹ Москва, Объединенный Институт высоких температур РАН,

² Московская область, г. Черноголовка, Институт Структурной Макрокинематики
и Проблем Материаловедения РАН

³ Москва, Институт Химической Физики им. Н.Н.Семенова РАН

idnaboko@yandex.ru, nmrubtss@mail.ru

Аннотация

Экспериментально установлено, что пламена бедных (6-15% H_2) водородо-воздушных смесей имеют ячеистую структуру. Показано, что для смесей, содержащих 6-10% H_2 пламена на начальной стадии вблизи нижнего концентрационного предела распространяются сферически симметрично; затем поле силы тяжести искажает форму фронта горения. Пламена смеси, 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.

MODES OF FLAME PROPAGATION AT COMBUSTION OF POOR HYDROGEN-AIR MIXTURES IN PRESENCE OF ADDITIVES AT CENTRAL INITIATION AT ATMOSPHERIC PRESSURE

It is experimentally established, that the flames of poor (6-15% H_2) of H_2 -air mixtures have cellular structure. It is shown, that for the mixtures containing 6-10 % H_2 the flames at an initial stage near to the lower concentration limit propagate symmetrically; then the field of a gravity deforms the the shape of flame front. The flames of mixtures, containing 10-15 % H_2 , propagate symmetrically. It is shown, that to obtain cells in calculation at $H_2 < 10\%$ with gravity taken into account Boussinesque approximation can be used; calculations of the Boussinesque approximation for the lack of a gravity do not give cells formation. For the description of a symmetric mode of cellular flame propagation in conditions of microgravitation it is necessary to involve compressible Navier-Stokes equations. It is shown, that the analysis of experimental data on flame propagation in poor mixtures does not allow taking apart results of calculation by two-dimentional model with taking convection into account and without convection. It is experimentally shown, that isobutene additives in quantities below a concentration limit (up to 1.5 %) tend to increase, and additives CO_2 up to 15 % – to reduce the speed of flame propagation in poor H_2 -air mixtures. The reasons for acceleration of combustion in the presence of hydrocarbon additive are considered.

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 [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 настоящей работе 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 $T_0 = 298\text{K}$.

Эксперименты проводили в горизонтально расположенном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали длиной 15 см и диаметром 13 см. Реактор был снабжен окном из оптического кварца на одном из торцов. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. Эксперименты проводили в следующей последовательности. В откачанный до 10^{-2} Торр реактор напускали при необходимости четыреххлористый углерод CCl₄, затем водород и воздух до атмосферного

давления. Отметим, что инертная добавка CCl_4 до 4 % необходима для визуализации водородного пламени [12]. Смесь выдерживали 15 мин для полноты перемешивания и проводили инициирование искрой (мощность разряда составляла 1.5 Дж). Исследование динамики воспламенения и распространения фронта пламени (ФП) осуществляли через оптическое окно цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 - 1200 c^{-1}). Полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводили его покадровую обработку.

Изменение давления в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрического датчика, сигнал с которого подавали на цифровой запоминающий осциллограф С9-8. Давление в реакторе при составлении газовой смеси контролировали образцовым вакуумметром. Перед каждым опытом реактор откачивали с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Газ H_2 , четыреххлористый углерод CCl_4 использовали марки ХЧ. Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [7]:

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

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

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

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

Результаты и обсуждение

Как видно из Рис. 1, фронт пламени на начальной стадии развития имеет сферическую форму.

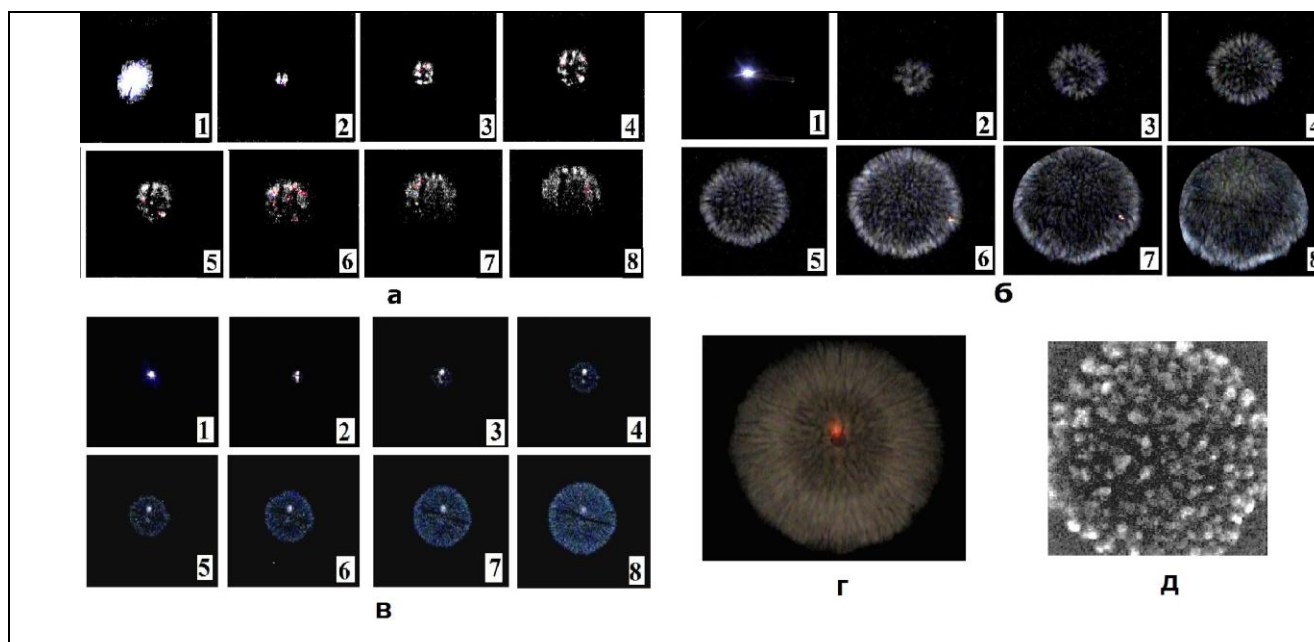


Рис.1. Результат скоростной киносъемки

а) процесса распространения ячеистого фронта пламени 4% CCl_4 + 8% H_2 + 88% воздух, $T_0 = 298\text{K}$, $E_0 = 1.5$ Дж с частотой кадров 60 с^{-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 , 1.18 с после инициирования [7].

На фронте пламени хорошо визуализируются ячейки, при этом диаметр сферы можно экспериментально измерить. Для смесей $< 10\%$ H_2 фронт пламени имеет сферическую форму только на начальной стадии после инициирования (Рис.1а). Далее в процессе горения проявляется действие силы тяжести, и фронт пламени приобретает форму полусферического сегмента, движущегося вверх (Рис.1 а,б). Для смесей, содержащих $> 10\%$ H_2 скорость фронта пламени возрастает настолько, что действие силы тяжести не успевает проявиться, и пламя распространяется сферически симметрично (Рис. 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.2а) составляет 36 см/с, при этом нормальная скорость U_n , вычисленная по формуле (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 (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 $H_2 < 10\%$, что соответствует различным скоростям распространения фронта пламени “вверх” и “вниз” в узких трубах [4,8] и сферически симметричному режиму на начальном участке горения;

б) сферически-симметричный при $10\% < H_2 < 15\%$, при этом различие между скоростями распространения “вверх” и “вниз” отсутствует.

В литературе описан также сферически-симметричный режим распространения ячеистого пламени в условиях микрогравитации при концентрации водорода менее 10% [1,7]. Отметим также, что в условиях невесомости существует также малоизученный режим возникновения отдельных изолированных неподвижных ячеек горения при горении бедных смесей [1].

Укажем, что экспериментальные величины нижнего концентрационного предела распространения пламени в условиях микрогравитации (C_{micro}) имеют заметный разброс, что не позволяет с достоверностью судить о том, близка его величина к пределу распространения “вверх” или “вниз”. Согласно [7] этот предел близок к величине предела при

распространении пламени вверх в поле силы тяжести и составляет 5.5% H_2 в воздухе, однако по данным [1] C_{micro} составляет 7% H_2 и по данным [7] C_{micro} составляет 7% H_2 в присутствии 2.5% CF_3Br .

Из сказанного можно заключить, что сферическая форма присуща распространению ячеистых пламен бедных смесей на начальной стадии. Поле силы тяжести лишь затем искажает форму фронта горения для смесей вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени (Рис.1 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).

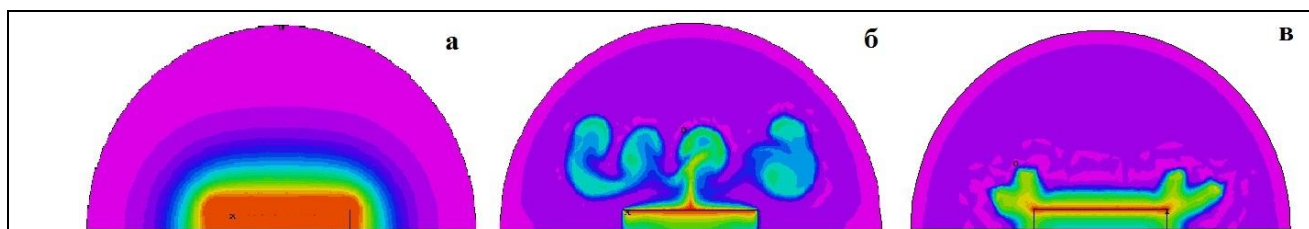


Рис 2. Расчет методом конечных элементов [16] (см. ПРИЛОЖЕНИЕ) распространения зоны горения в приближении Буссинеска а) $g=0$, б) $g=980 \text{ см/с}^2$, в) расчет распространения зоны горения при $g=0$, решение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды, $\zeta = 16$.

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.

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 выяснить пределы 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: $\theta H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$). 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 [2]), крестики – экспериментальные данные [10], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции (Fig.2, [9]), жирные кружки – данные двумерного расчета с учетом поля скоростей (Fig 3 и Fig.4 [10]), треугольники – экспериментальные данные в отсутствие силы тяжести [7]. Серым цветом выделена область, в которой находятся экспериментальные значения скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен из [13].

Из Рис.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].

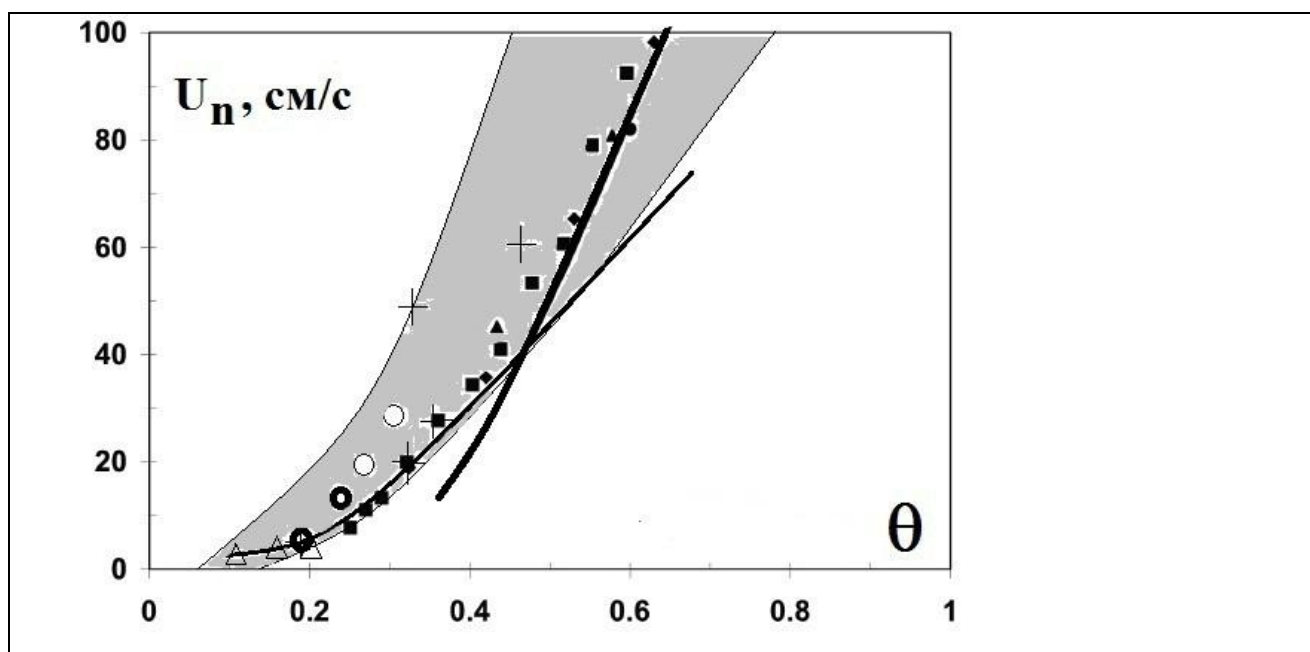


Рис.3. Сравнение измеренных и рассчитанных нормальных скоростей пламени для бедных смесей водород-воздух при 1 атм и начальной температуре 298 К в зависимости от содержания горючего в смеси (θ - коэффициент избытка горючего в смеси с воздухом: $\theta\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$). Жирная кривая – расчет одномерной задачи [2], тонкая кривая - расчет по аналитическому соотношению [2], точки – данные экспериментальных исследований, цитированные в [2] (см. Fig.1 [2]), крестики – экспериментальные данные [10,11], тонкие кружки – данные двумерного расчета без учета конвекции [9], жирные кружки - данные двумерного расчета с учетом конвекции и силы тяжести [10], треугольники – экспериментальные данные в отсутствие силы тяжести [7].

Серым цветом выделена область, в которой располагаются экспериментальные значения скоростей распространения пламени водородо-воздушных пламен согласно работе [13], в которой приведены данные нескольких групп авторов.

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) наилучшим 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].

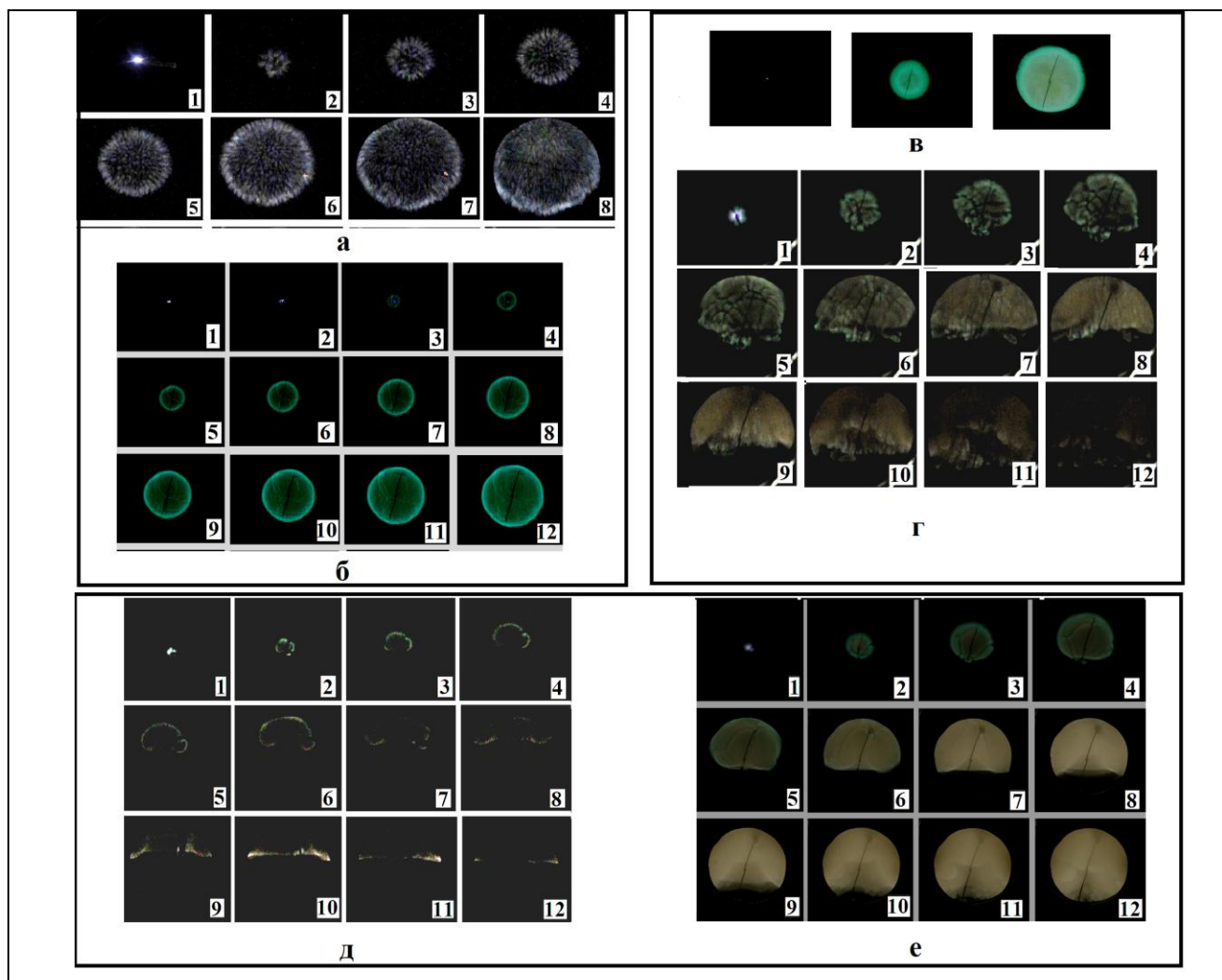


Рис.4. Результат скоростной киносъемки

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

б) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси 1.5% C_4H_8 + 10% H_2 + 88.5% воздух при атмосферном давлении. Скорость киносъемки 300 кадров/с.

в) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени в смеси 1.5% C_4H_8 + 7.5% H_2 + 91% воздух при начальном атмосферном давлении. Скорость киносъемки 60 кадров/с;

г) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 0.5% C_4H_8 + 7.5% H_2 + 92% воздух при начальном атмосферном давлении.

д) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 1% C_4H_8 + 5.8% H_2 + 93.2% воздух при атмосферном давлении. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Скорость киносъемки 60 кадров/с.

е) - результат скоростной киносъемки распространения фронта пламени, в смеси 1% C_4H_8 + 6.5% H_2 + 92.5% воздух при атмосферном давлении.

Скорость киносъемки 60 кадров/с. Цифра на кадре соответствует номеру кадра при съемке. Первый кадр соответствует возникновению искрового разряда.

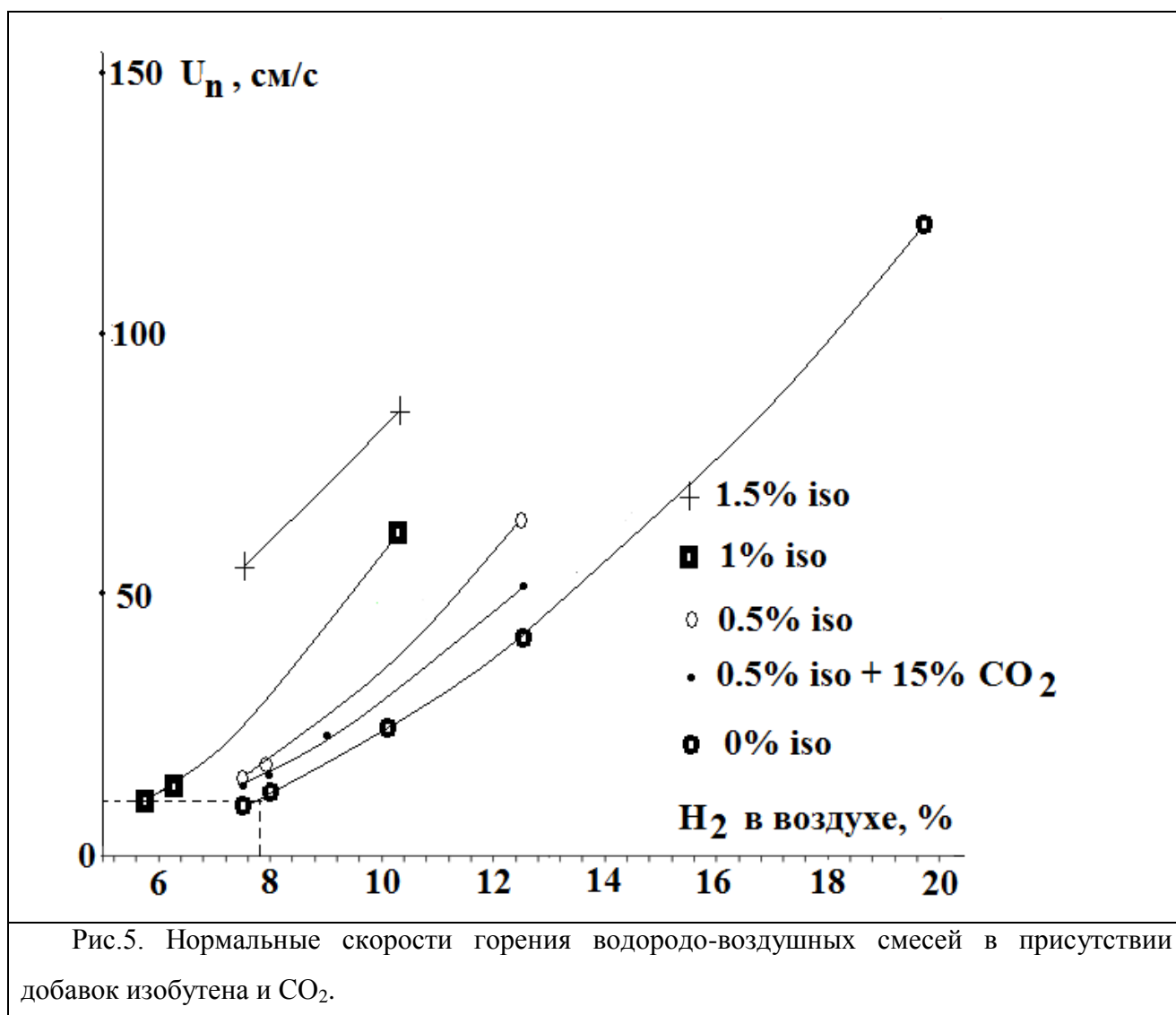
Из сравнения последовательностей видеоизображений, приведенных на Рис.4 (а-е) видно, что в присутствии этой добавки горение смесей, содержащих два горючих

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) видно, что 1.5% добавка изобутена ускоряет горение 10% H_2 в воздухе по сравнению с 10% H_2 в воздухе без добавки в несколько раз; из Рис. 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) и (2).



Нормальные скорости горения в отсутствие добавок (0% 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 CO₂ [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% C₄H₈ или 2% H₂ (пунктирные прямые на Рис.5). Одна из причин наблюдаемой эффективности углеводородной добавки может быть связана с тем, что тепловой эффект окисления изобутена составляет 2549,7 кдж/моль, а водорода - 242,9 кдж/моль [12], соответственно, при горении углеводородной добавки тепла выделяется в 10 раз больше, чем при горении

водорода. Это обеспечивает увеличение скорости пламени за счет увеличения адиабатической температуры горения. Другой причиной может являться изменение кинетики горения при наличии углеводородной добавки, что важно на начальной стадии процесса распространения пламени, когда инициирование искровым разрядом приводит к возникновению активных центров, инициирующих горение, как с участием водорода, так и углеводорода.

Отметим в заключение, что в бедных водородо-воздушных смесях, в отличие от богатых [18] добавка углеводорода сгорает полностью в избытке окислителя (что сопровождается свечением, см. Рис.4 (б-д)), поэтому для расчета скорости пламени в присутствии углеводородной добавки наряду с механизмом окисления водорода необходимо введение эффективного процесса с участием углеводорода и в дальнейшем учет важнейших элементарных реакций горения углеводорода.

Резюмируем коротко полученные результаты. Установлено, что ячеистые пламена бедных водородо-воздушных смесей на начальной стадии горения распространяются сферически симметрично. Поэтому расчет скорости ячеистого горения бедных водородо-воздушных смесей можно осуществлять по изменению видимого радиуса сферического пламени. Поле силы тяжести лишь затем искажает форму фронта горения для смесей вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени. Показано, что для описания возникновения ячеек в поле силы тяжести при $H_2 < 10\%$ применимо приближение Буссинеска; привлечение уравнений Навье-Стокса для сжимаемой среды дает возможность описания сферически-симметричного во всех направлениях режима, 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 кино съемки показано, что добавки изобутена C_4H_{10} в количествах ниже нижнего концентрационного предела воспламенения (до 1.5%) приводят к увеличению, а добавка CO_2 – к уменьшению скорости пламени. Установлено, что газодинамические особенности распространения фронта горения бедных смесей водорода в присутствии добавки углеводорода также качественно изменяются; с увеличением содержания углеводородной добавки неоднородности проявляются уже не в виде ячеек, а в виде “складок” на поверхности фронта пламени, которые не наблюдаются при горении бедных водородо-воздушных смесей в отсутствие углеводородной добавки. Это указывает на возрастание устойчивости фронта горения. Одной из причин увеличения скорости пламени

может являться увеличение адиабатической температуры горения. Другой причиной может быть изменение кинетики горения при наличии углеводородной добавки.

Приложение

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.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 :

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

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:

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

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

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

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

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 иницирования пламени на ступеньке составляет $5T_0$, начальная температура в объеме – T_0 , начальная концентрация $C_0 = 0$; прочие параметры положены равными $T_0 = 1$, $D=1$, $\lambda = 0.01$, $\alpha = 0.009$, $\rho_0 = 10^{-2}$, $\zeta = 16$, $\nu = 0.001$, $\beta_2 = 0.3$, $\beta_1 = 0.2$, $g = 0$ (Рис. 2а), $g = 980$ (Рис. 2б).

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

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

При введении функции w уравнение момента с учетом тождества

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

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

наряду с уравнениями неразрывности, температуры и концентрации:

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

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

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

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

При расчете использовали те же начальные и граничные условия, которые приведены выше, а также полагали $\text{Re} = 10^5$, $\text{Pr} = 1$, $\mu = \nu / 3$ (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 $\gamma = C_p / C_v$, $\text{Pr} = \mu C_p / \lambda = 0.72$ [16] (λ – коэффициент теплопроводности), $\text{Re} = \rho_0 (\gamma R T_0)^{1/2} L / \nu$.

Литература

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.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
10. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Трошин К.Я., Черныш В.И., Цветков Г.И. // Особенности распространения ламинарных сферических пламен, инициированных искровым разрядом, в смесях метана, пентана и водорода с воздухом при атмосферном давлении // *Журнал физической химии*, 2011, Т.85, №10, с.1834-1844.
11. Rubtsov N.M., Kotelkin V.D. Seplyarskii B.S., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. Investigation into the combustion of lean hydrogen–air mixtures at atmospheric pressure by means of high-speed cinematography // *Mendeleev Communications*, 2011, V.21, N5,p. 215-217.
12. B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad.Press, 1987, P.566.
13. Dahoe A.E. Laminar burning velocities of hydrogen–air mixtures from closed vessel gas explosions // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2005. V.18. P.152-169.
14. Рубцов Н.М., Котелкин В.Д., Сеплярский Б.С., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Исследование особенностей инициированного горения бедных водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении методом скоростной киносъемки, 2011, *Химическая физика и мезоскопия*, Т.13, №3, с.331-339.
15. G. Backstrom, *Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis* (Paperback), GB Publishing (2005), P 324.
16. V. Polezhaev, S. Nikitin, Thermoacoustics and heat transfer in an enclosure induced by a wall heating // 16th International Congress on Sound and Vibration, Kraków, Poland, 5–9 July 2009, p.2-8
17. Rayleigh J.W. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side // *Phil. Mag.*, 1916. V. 32. P. 529-546.

18. Н.М. Рубцов, В.В. Азатян, Д.И. Бакланов, Г.И. Цветков, В.И. Черныш, Влияние химически активных добавок на скорость детонационной волны и пределы детонации в бедных горючим смесях // Теоретические основы химической технологии, 2007, Т.41, №2, 166-175.

Статья поступила в редакцию 22 октября 2012 г.