

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПЛАМЕНАХ

А. А. Бурлука¹, Д. Ф. Гриффитс², К. Лью³, М. Ормсби¹

¹Школа машиностроения, Университет Лидса, LS2 9JT Лидс, Великобритания, A.A.Burluka@leeds.ac.uk

²Школа химии, Университет Лидса, LS2 9JT Лидс, Великобритания

³Сименс, промышленные турбомашин, LN6 7AA Линкольн, Великобритания

Исследовано пламя реакции разложения дитретбутилпероксида (ДТБП) в смеси 0.376ДТБП + 1.0N₂ в ламинарных и турбулентных условиях. Наблюдавшиеся скорости распространения нерастянутого ламинарного пламени хорошо согласуются со значением, полученным из теории Зельдовича — Семенова — Франк-Каменецкого. Показано, что турбулентное горение этой смеси характеризуется рядом особенностей, которые являются общими для всех турбулентных пламен, в частности для процесса в двигателе с искровым зажиганием при сжигании бедных смесей. Пламя распространяется нестационарно и характеризуется массовой скоростью сгорания, увеличивающейся со временем. Ускорение пламени меняется от одного эксперимента к другому. Если, однако, отнести скорость горения к среднему радиусу пламени, то ее вариации между отдельными экспериментами намного меньше. Это явление имеет ярко выраженное сходство с циклическими изменениями в двигателе с искровым зажиганием. Сравнение полученных результатов с данными для смесей совершенно другого состава, с иными химической кинетикой и экзотермичностью, но с аналогичными скоростью ламинарного пламени и числом Льюиса показывает, что данные, полученные в экспериментах в замкнутом объеме, хорошо согласуются в случае, когда учитывается нестационарный характер распространения пламени. По-видимому, различия в деталях кинетических механизмов и термодинамики ответственны за поведение пламени только вблизи предела гашения под действием турбулентности.

Ключевые слова: турбулентное пламя, дитретбутилпероксид (ДТБП), простая кинетика.

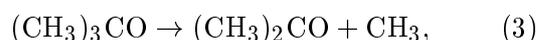
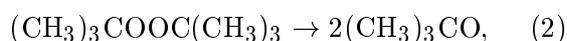
ВВЕДЕНИЕ

Вопросы о том, насколько детали химической кинетики влияют на турбулентное горение однородных смесей, до сих пор требуют ответа. Одним из препятствий на пути их решения является то, что температура, обычно ассоциируемая с турбулентным горением однородных смесей, соответствует температуре с «высокотемпературным» кинетическим режимом. Это означает, что для пламен, которые обычно изучаются, таких как пламя водорода, монооксида углерода и углеводородов, сильная кинетическая зависимость, которая обычно характерна для соответствующих ламинарных пламен, часто является общим свойством и всех этих систем. Простым примером являются прямая и обратная реакции [1]:



Для исследования влияния кинетического механизма на турбулентную скорость горения однородных смесей мы использовали намного более простую кинетическую систему, отличную от обычно рассматриваемых.

В данной статье обсуждаются результаты экспериментов по горению однородных смесей в условиях ламинарного и турбулентного режимов на примере инициированного искрой термического разложения пара дитретбутилпероксида (ДТБП) в азоте. Процесс характеризуется в основном одной стадией, что позволяет получить новые данные для обоснования и проверки теорий турбулентного горения. Разложение ДТБП очень хорошо описывается следующими основными реакциями [2]:



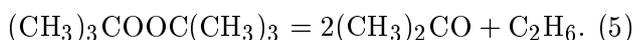
A. A. Burluka¹, D. F. Griffiths², K. Liu³, M. Ormsby¹.

¹School of Mechanical Engineering, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK.

²School of Chemistry, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK.

³Siemens Ind. Turbomachinery Ltd., Lincoln LN6 7AA, UK.

Суммарная реакция дается стехиометрическим уравнением



Константа скорости реакции (2) выражается по формуле [2]

$$k_2 = 2.0 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{18280}{T}\right) [\text{с}^{-1}], \quad (6)$$

в которой предэкспоненциальный множитель соответствует предельному случаю высокого давления.

Второстепенные реакции, включающие отрыв атома Н от реагента радикалом CH_3 , имеют сравнительно высокие энергии активации, и в [3] было показано, что они играют незначительную роль. Константы скоростей реакций (2)–(4) с хорошей точностью установлены в [2], и в диапазоне температур $T < 800$ К, использованном в данной работе, мономолекулярный процесс инициирования (2) является наиболее медленной стадией. Таким образом, он определяет скорость реакции в целом.

Реакция (5) характеризуется очень низкой экзотермичностью ($\Delta H_{298}^0 = -164.8$ кДж · моль⁻¹), что при высокой теплоемкости обуславливает относительно слабое изменение температуры во время горения, $T_{ad} < 500$ К. Это намного ниже по сравнению с типичным пламенем в смесях углеводорода с воздухом, что обеспечивает неизменность кинетического механизма в течение всего процесса экзотермического разложения.

Вследствие низкого значения коэффициента диффузии ДТБП лимитирующим фактором распространения пламени становится теплопроводность, а не диффузия топлива в зоне горения. Следовательно, термодиффузионные эффекты стабилизируют пламя на фоне гидродинамической, Даррье — Ландау неустойчивости, так что ламинарное пламя не подвержено образованию ячеек [4]. Отсутствие диффузии препятствует любому возможному ускорению пламени, индуцированному развитием ячейистой структуры пламени. Наконец, допущение о постоянстве плотности, которое обычно используется в аналитических исследованиях турбулентных пламен, лучше выполняется при ограниченном изменении температуры в процессе экзотермического разложения ДТБП.

Несмотря на указанные отличия от обычных пламен окисления, полученные нами результаты показывают, что скорость горения

пара ДТБП при слабой и умеренной турбулентности та же, что и у водородовоздушных и углеводородовоздушных смесей с той же скоростью ламинарного горения и с тем же числом Льюиса. Однако это согласие не распространяется на случай сильной турбулентности, вызывающей гашение пламени в различных химических системах при различных интенсивностях.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ 0.376ДТБП + 1.0N₂

Энтальпия образования ДТБП (газ) равна $\Delta H_f^0 = -348.5$ кДж · моль⁻¹ [6], что близко значению $\Delta H_f^0 = -340.6$ кДж · моль⁻¹, вычисленному по аддитивной схеме Бенсона [5]. Аддитивная схема позволяет также получить зависимость молярной удельной теплоемкости от температуры [6]:

$$c_p = 9.25 + 0.8592T - 4.4 \cdot 10^{-4}T^2 - 8.33 \cdot 10^{-8}T, \quad (7)$$

где T дана в градусах Кельвина, c_p — в Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. В отсутствие измеренных значений коэффициентов теплопроводности и диффузии ДТБП при его критических параметрах транспортные свойства вычислялись следующим образом. По значению температуры кипения $T_b = 384.3$ К [7] с использованием метода Лидерсена [6] получены следующие параметры критической точки ДТБП:

$$T_{cr} = 549 \text{ К}, \quad p_{cr} = 2.45 \text{ МПа}, \quad (8)$$

$$v_{cr} = 512.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Затем по этим параметрам вычислены множитель нецентричности ω и константы в потенциале Леннарда — Джонса [6]:

$$\varepsilon/k = 470.7 \text{ К}, \quad \omega = 0.389, \quad \sigma = 65.444 \text{ нм}. \quad (9)$$

Давление насыщенного пара ДТБП при начальной температуре $T_0 = 350$ К равно $p_{sat} = 0.02733$ МПа, что при начальном давлении в смеси $p_0 = 0.1$ МПа соответствует смеси с молярным соотношением 0.376ДТБП + 1.0N₂. С использованием молекулярных постоянных (9) получены коэффициенты диффузии ДТБП $D(350 \text{ К}) = 0.057 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D(800 \text{ К}) = 0.212 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и коэффициенты температуропроводности $\alpha(350 \text{ К}) = 0.070 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и

$\alpha(800 \text{ K}) = 0.537 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Эти значения соответствуют числу Льюиса $Le = \alpha/D = 1.24$ для холодного газа. Во всех экспериментах, обсуждаемых ниже, использовалась одна и та же бинарная смесь. Кроме того, значения удельной теплоемкости и энтальпии образования вместе с аналогичными данными для ацетона и этана [6] дают адиабатическую температуру пламени $T_{ad} = 799.3 \text{ K}$ при $T_0 = 350 \text{ K}$ и $p_0 = 0.1 \text{ МПа}$. Параметр тепловыделения, определяемый как отношение плотностей исходного и сгоревшего газа, равен $\rho_u/\rho_b = 3.57$, так что адиабатическое давление составило $p_{ad} = 0.3532 \text{ МПа}$ при горении в бомбе постоянного объема. Значения, измеренные в нашей бомбе постоянного объема ($p_{ad} = 0.346 \pm 0.001 \text{ МПа}$) в конце горения, отличаются от этой оценки менее чем на 2.5 %.

АППАРАТУРА, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ

Горение смеси $0.376\text{ДТБП} + 1.0\text{N}_2$ изучалось в почти сферическом сосуде — бомбе, оснащенной мешалкой. Внутренний радиус бомбы 19.3 см, объем 30.1 дм³. Турбулентность в таком устройстве близка к однородной и изотропной, а сам используемый метод является хорошо проверенным средством для измерения скорости распространения пламени как в ламинарных, так и в турбулентных условиях [8–13]. Бомба оборудована датчиками давления, установленными заподлицо со стенкой. В бомбе имелись кварцевые окна диаметром 11 см. Пламя инициировалось в центре искрой с энергией 20 мДж. Продольный интегральный масштаб турбулентности, создаваемый мешалкой, составлял $l_t = 2.0 \text{ см}$, а изменение скорости мешалки позволяло достигать значений среднеквадратичной пульсационной скорости до 10 м/с [13].

Бомбу предварительно нагревали до требуемой температуры с помощью внешних нагревательных элементов и частично заполняли азотом. Затем с помощью шприца заливали жидкий ДТБП и оставляли его испаряться в условиях медленно вращающейся мешалки, чтобы обеспечить хорошее перемешивание. При изучении ламинарного горения перед воспламенением мешалку отключали. Распространение пламени фотографировали с использованием высокоскоростной

шлирен-видеосъемки. В действительности контур пламени всегда несферичен, так что приходится определять «эквивалентный радиус пламени» r_{sch} , который интерпретируется как радиус сферы, имеющей ту же площадь, что и наблюдаемое шлирен-изображение. Как и в [13], поскольку распределение температуры внутри очага пламени неизвестно, не учитывался тот факт, что граница шлирен-изображения не может совпадать с конкретной изотермой в течение всего времени горения.

Кроме съемок пламени, по записям давления определялась скорость распространения пламени как в ламинарных, так и в турбулентных условиях. Скорость регистрации давления составляла 20 кГц. Для того чтобы избежать изменения скорости горения, которое может быть вызвано увеличением температуры и давления во время горения, измерения ограничивались периодом роста давления до $0.2p_0$, что сравнимо с аналогичными измерениями других авторов [9–12]. Давление свыше $0.2p_0$ достигалось, когда при настоящих условиях радиус пламени равнялся примерно половине радиуса бомбы, $r_{sch} \approx 10 \text{ см}$, что соответствует удвоенному радиусу оптических окон. В условиях турбулентности очаг пламени переносился случайным образом и часто часть шлирен-изображения могла выходить за пределы наблюдаемого поля даже для малых очагов пламени. В этих случаях анализ записи давления был единственным методом получения значений нормальной скорости турбулентного пламени u_{tr} .

Нормальную скорость распространения пламени получали из записи давления следующим образом. Сначала определяли эквивалентный радиус пламени R_s как радиус бесконечно тонкого сферического пламени, при котором наблюдался рост давления, в предположении, что сжатие свежего газа изоэнтропическое [14]. Затем находили скорость горения u_{tr} , полагая, что сферическое пламя содержит только равновесные продукты горения. Как радиус пламени R_s , так и скорость горения u_{tr} , определенные таким образом, соответствуют «внутренней» границе искривленного пламени на стороне сгоревшего газа, и их значения являются осредненными по всему объему бомбы. При сравнении характеристик ламинарных и турбулентных пламен эти определения приводят к соотношению

$$\frac{u_{tr}}{u_n} = \frac{dp(t)/dt_{turb}}{dp(t)/dt_{lam}}, \quad (10)$$

которое использовалось для вычисления скорости турбулентного горения в других исследованиях [9, 10]. Нормальная скорость ламинарного пламени обозначена u_n , турбулентного — u_{tr} ; в обоих случаях массовая скорость горения на единицу поверхности пламени есть произведение нормальной скорости на плотность свежей смеси ρ_u . По существу, уравнение (10) связывает значения ламинарной и турбулентной скоростей горения в моменты равного роста давления и, следовательно, равных радиусов пламени. Скорость горения определяется однозначно, в то время как скорость смещения зависит как от положения конкретного участка искривленного пламени, так и от геометрии пламени.

Сферическое пламя представляет собой объект с переменной интенсивностью растяжения, что вызвано как гидродинамическим растяжением, так и изменением кривизны его поверхности. Отклик пламени на растяжение характеризуется длиной Маркштейна L_b [15]. В предположении бесконечно тонкого фронта пламени интенсивность полного растяжения непосредственно перед сферическим пламенем находится по формуле

$$\alpha = \frac{2}{R_{fl}} \frac{dR_{fl}}{dt}. \quad (11)$$

Видимая скорость нерастянутого пламени S_n , или «истинная» скорость, связана с R_{fl} через растяжение пламени и длину Маркштейна L_b относительно сгоревшего газа:

$$\frac{dR_{fl}}{dt} = S_n - L_b \alpha. \quad (12)$$

С помощью метода наименьших квадратов, описанного в приложении, и данных об изменении скорости ламинарного пламени [16] из уравнений (11) и (12) определяли значения S_n и L_b . Для нерастянутого пламени $S_n = u_n \times \rho_b / \rho_u$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Распространение ламинарного пламени

Анализ нескольких видеосъемок ламинарного пламени при идентичных условиях подтвердил, что поверхность ламинарного пламени оставалась гладкой, без ячеистой структуры, как и ожидалось при $Le > 1$. Хотя и были

некоторые отклонения формы пламени от совершенной сферы, они возникали из-за искрового разряда и не росли в период наблюдения. Зажигание искровым разрядом, так же как и с помощью лазерного излучения, приводит на практике к образованию очага пламени тороидальной формы, сопровождаемого вихревым течением [17]. Последующая эволюция пламени наследует эту несферичность. Наблюдалось некоторое всплытие медленно горящей смеси, но это не приводило к заметному искажению пламени. Ранняя стадия горения ($t < 50$ мс) сопровождалась очень малым ростом давления, сравнимым с уровнем шума в датчике давления. Из-за этого начальная массовая скорость горения u_n не могла быть определена точно из записи давления для маленьких пламен, но удовлетворительно определялась на более поздних стадиях горения, как и во всех исследованиях, основанных на анализе роста давления [8–11].

Радиус R_s , вычисленный по давлению, и значение r_{sch} , определенное по видимому радиусу пламени, хорошо согласуются друг с другом, а их разность служит мерой толщины пламени [18]. При достижении давлением значения $1.2p_0$ в одном эксперименте получено $r_{sch} = 5.29$ см и $R_s = 5.08$ см при $t = 0.136$ с, а в другом — $r_{sch} = 5.04$ см и $R_s = 4.80$ см при $t = 0.133$ с. Разность составила примерно 2 мм. Оценка тепловой толщины ламинарного пламени по формуле

$$\delta_n \approx \frac{\rho_u}{\rho_b} \frac{\alpha}{u_n} \quad (13)$$

дает значение $\delta_n \approx 0.4$ мм, если температуропроводность α вычислялась по параметрам на холодной границе фронта. Если температуропроводность определялась по параметрам горячих продуктов, то $\delta_n \approx 1.6$ мм, что заметно лучше согласуется с данными измерений.

Скорость ламинарного пламени в начальные моменты времени быстро увеличивалась, но темп ускорения уменьшался примерно до скорости $10 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$, как только радиус пламени превышал ≈ 2 см. Эта стадия достигалась спустя ≈ 60 мс после искрового воспламенения. Для двух экспериментов, обработанных методом наименьших квадратов, получены значения $S_n = 47.2$ см/с, $u_n = 13.2$ см/с, $L_b = 1.28$ мм со среднеквадратичным отклонением $\Sigma = 0.020$ см и значения $S_n = 40.5$ см/с, $u_n = 11.3$ см/с, $L_b = 0.38$ мм с $\Sigma = 0.019$ см.

Оценка параметров развития пламени во времени в терминах длины Маркштейна до-

статочна точна для начального периода, но не соответствует наблюдавшемуся ускорению пламени на более поздних стадиях. Ускорение может быть вызвано рядом факторов, таких как возбуждение акустической волны в замкнутом объеме, рост давления и температуры свежего газа, прогрессирующая деформация очага пламени из-за всплытия, но анализ этих (или иных) причин требует проведения дополнительных экспериментов.

Свойства турбулентного пламени

Предварительно сделаем ряд пояснений. Турбулентное пламя «сморщивается» после инициирования и обычно быстро удаляется от электродов. В каждый момент времени форма турбулентного пламени нерегулярна в любом эксперименте, что приводит к отклонению (возможно, большому) значения скорости пламени от статистически средней величины. В отличие от томографических снимков, полученных методом лазерного ножа, шпирен-фотография интегрирует отклонение в плоскости, нормальной к изображению, так что любая попытка получить средний радиус пламени из его шпирен-изображения основывается на допущении статистической изотропности очага пламени. Аналогично, определение локальной скорости пламени путем отслеживания малого элемента его кромки потребовало бы реконструкции движения пламени в трех измерениях. Хотя измерения по шпирен-изображениям и были осуществимы, анализ записей давления оказался наиболее состоятельным методом получения массовых скоростей горения.

Измерения как скорости распространения, так и нормальной скорости турбулентного пламени при разных значениях пульсационной скорости u' выполнялись в двух или трех экспериментах для каждого значения u' . Типичная зависимость давления от времени приведена на рис. 1,а. Сравнение радиусов пламени, полученных из записи давления и данных шпирен-съемки (рис. 1,б), показывает хорошее согласие этих двух методов. Нормальная скорость горения u_{tr} , полученная из записи сигнала давления, представлена на рис. 1,в,г как функция среднего радиуса пламени и времени.

Во всех случаях наблюдался почти линейный рост массовой скорости турбулентного горения. Никакой заметной тенденции к выходу ее на «плато» в течение периода наблюдения не

обнаружено. Например, при $u' = 1.0$ м/с получено, что $u_{tr} \approx 40$ см/с при $R_{fl} = 2$ см и $u_{tr} \approx 120$ см/с при $R_{fl} = 10$ см. В грубом приближении в этом интервале измерений скорость горения утраивается при всех интенсивностях турбулентности. Это ускорение сферического пламени согласуется с другими наблюдениями, где применялись шпирен-фотография [19, 20] и лазерная томография [16]. Также для случая распространения сферического турбулентного пламени в условиях свободно затухающей турбулентности в литературе сообщалось о скорости пламени, увеличивающейся пропорционально радиусу пламени, полученному из записи давления [12, 20]. Роль развития нестационарного пламени в условиях турбулентного сгорания обсуждалась в [21, 22].

Изменение во времени скоростей развития очага пламени подтверждается данными, полученными как шпирен-съемкой, так и на основе записи давления. Это изменение усиливается по мере увеличения интенсивности турбулентности (см. рис. 1,в,г). В действительности зарегистрированный рост давления на 20 % может занять до 50 % времени сгорания (см. рис. 1,а). Такие изменения, возникающие одновременно с начальной стадией развития турбулентного пламени [13], являются основной проблемой при искровом зажигании в двигателях [23]. Как только пламя «устанавливается», наблюдается очень похожая картина роста скорости пламени для заданной интенсивности турбулентности. Хорошо воспроизводимые зависимости массовой скорости горения от радиуса пламени подтверждают, что различие результатов объясняется главным образом начальным развитием очага пламени (см. рис. 1,в).

В изученном диапазоне интенсивностей турбулентности скорость горения при фиксированном радиусе меняется приблизительно линейно со среднеквадратичной пульсационной скоростью u' . Таким образом, взятая при некотором произвольном $R_{fl}^* = 6$ см скорость горения возрастает с 40 до 160 см/с в диапазоне $0.5 \leq u' \leq 2$ м/с. Скорость возрастания, однако, тоже оказывается зависимой от радиуса пламени. Чем больше пламя, тем сильнее его ускорение при увеличении u' . То есть, взяв $u_{tr}(R_{fl}^*) - u_n = C^* u'$, получим, что постоянная C^* принимает значения в диапазоне $0.8 \leq C^* \leq 1.2$ при $6 \leq R_{fl}^* \leq 10$ см. Требуется намного более широкое варьирование свойств турбу-

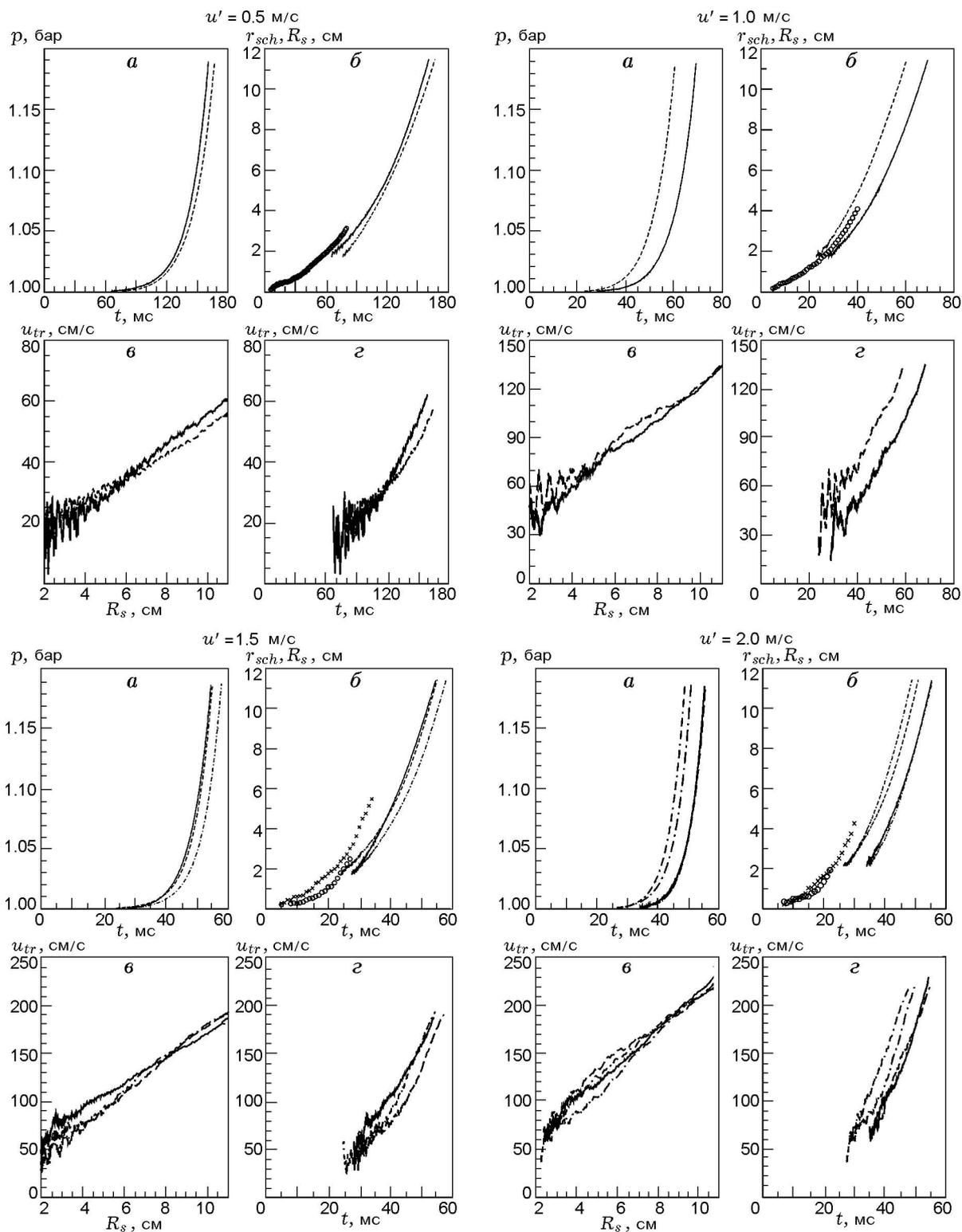


Рис. 1. Развитие турбулентного горения смеси $0.376\text{DTBP}+1.0\text{N}_2$ при $p_0 = 0.1$ МПа и $T_0 = 350$ К и различных значений пульсационных скоростей:

a — запись давления в зависимости от времени; *б* — радиусы пламени r_{sch} (символы) и R_s (линии) как функции времени; *в* — нормальная скорость горения u_{tr} как функция R_s , *г* — нормальная скорость горения u_{tr} в зависимости от времени

лентности и перемешивания, в частности интегрального масштаба турбулентности l_t , чтобы вывести обобщенную связь между скоростью u_{tr} и ускорением пламени. Для смеси 0.346ДТБП + 1.0N₂ это невозможно сделать, поскольку пламя гасло сразу после зажигания, как только пульсационная скорость превышала значение $u' = 2$ м/с.

ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретический анализ ламинарного [18] и турбулентного [4, 24] горения гомогенных смесей обычно основывается на ряде допущений, включающих в себя упрощенную химическую кинетику, однако системы горения редко соответствуют этим критериям. Пламя разложения озона [25–27] близко к теоретическим допущениям, но оно не исследовалось в условиях турбулентности. Из других экзотермических процессов разложения, описываемых относительно простой кинетикой [28], только разложение гидразина изучалось в турбулентном потоке, и было найдено, что пламя качественно и количественно по-разному реагирует на изменение давления и температуры в турбулентном и ламинарном потоках [8]. Таким образом, ввиду крайней ограниченности данных, настоящее исследование предоставляет уникальную возможность для изучения аспектов распространения как ламинарного, так и турбулентного пламени в системе с простой кинетикой.

Для реакции первого порядка теория ламинарного горения Зельдовича — Семенова — Франк-Каменецкого [18] дает следующее уравнение для скорости изобарического плоского пламени S_n относительно сгоревшего газа (обозначено нижним индексом b):

$$S_n = \alpha_b \left(\frac{2k_0}{D_b} \right)^{1/2} \times \frac{RT_{ad}^2}{(T_{ad} - T_0)E} \exp \left(- \frac{E}{2RT_{ad}} \right), \quad (14)$$

где T_0 — начальная температура смеси. Следуя этой теории, диффузию активных центров можно представить реагентами смеси 0.376ДТБП + 1.0N₂ при температуре сгоревшего газа T_b . Поскольку $D_b(800 \text{ K}) = 0.212 \text{ см}^2/\text{с}$ и $\alpha_b(800 \text{ K}) = 0.537 \text{ см}^2/\text{с}$, из уравнения (14) находим, что $S_n = 52.4 \text{ см/с}$ и $u_n = 14.7 \text{ см/с}$. Это можно рассматривать как приемлемое согласие с измеренным значением $u_n = 12.3 \pm 1 \text{ см/с}$

с учетом, с одной стороны, нестационарного характера пламени и, с другой стороны, заметно го завышения скорости реакции в асимптотическом анализе [18].

Поскольку известно, что Le , u_n и u' определяют u_{tr} [9, 10], можно исследовать вклад химической кинетики в турбулентное горение, сравнивая настоящие данные с полученными для других систем горения при одних и тех же значениях u_n и Le . Смесь этана с воздухом при коэффициенте избытка окислителя $\phi = 0.6$ имеет скорость ламинарного горения $u_n = 14 \pm 1 \text{ см/с}$ [29, 30] и характеризуется числом Льюиса $Le_{C_2H_6} = 1.20$ в стандартных условиях. Ее удобно было бы использовать для сравнения со смесью 0.376ДТБП + 1.0N₂, но турбулентное горение этой смеси еще надлежит исследовать.

Однако критерий для u_{tr} в смесях 1.0C₂H₆ + 5.0O₂ + 21.27N₂ ($Le = 1.262$) и 1.0H₂ + 0.45O₂ + 6.05N₂ ($Le = 1.268$) близко согласуется с тем, что получено нами для смеси 0.376ДТБП + 1.0N₂ ($Le = 1.24$, $11.2 < u_n < 13.3 \text{ см/с}$). Несмотря на то, что скорости распространения ламинарного пламени этих двух смесей сильно различаются из-за различных адиабатических температур пламени, обе они имеют массовую скорость ламинарного горения $u_n \approx 14 \div 15 \text{ см/с}$, измеренную в бомбе малого объема [10].

В литературе скорость пламени часто дается как некоторое среднее значение [10], что усложняет прямое сравнение с настоящими данными из-за сильного ускорения пламени в интервале наблюдения. Однако можно сравнивать значения u_{tr} при разных радиусах пламени [31, 32], и, как видно на рис. 2, данные для ДТБП согласуются с данными для пламени этана и водорода, особенно при малых радиусах пламени ($2 < R_{fl} < 6 \text{ см}$). Это служит веским указанием на то, что при относительно слабой турбулентности вклад со стороны химической кинетики незначителен, поскольку в химической кинетике этих систем нет ничего общего с кинетикой разложения ДТБП. Эффекты нестационарного развития пламени играют преобладающую роль [23, 31]. Представленное здесь значение среднеквадратичной пульсационной скорости имеет тот же порядок величины, что и в двигателях с искровым зажиганием.

Другие «эквивалентные» измерения (т. е. $Le \approx 1.20$, $u_n \approx 15 \pm 1 \text{ см/с}$) скорости тур-

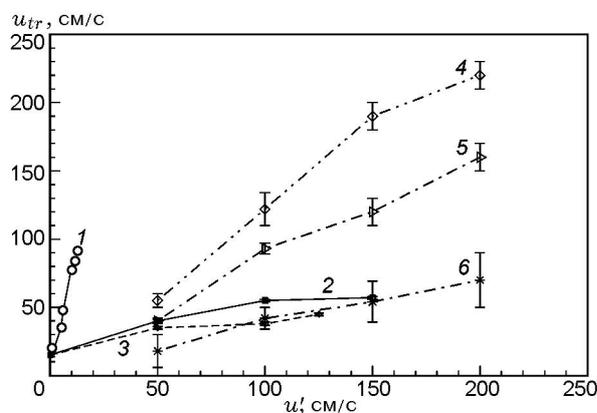


Рис. 2. Сравнение скорости горения, определенной при различных размерах очага пламени, с данными, полученными для смесей, горящих с той же ламинарной скоростью при том же числе Льюиса:

1 — горелка Бунзена, $1.0\text{C}_2\text{H}_4 + 5.71\text{O}_2 + 21.43\text{N}_2$ [33]; 2 — $1.0\text{C}_2\text{H}_6 + 5.0\text{O}_2 + 21.27\text{N}_2$ [10]; 3 — $1.0\text{H}_2 + 0.45\text{O}_2 + 6.05\text{N}_2$ [10]; 4 — ДТБП, $R_{fl} = 9$ см; 5 — ДТБП, $R_{fl} = 6$ см; 6 — ДТБП, $R_{fl} = 2$ см

булентного горения были получены из наклона среднего положения пламени на стационарной горелке Бунзена для смеси C_2H_4 с воздухом при $\phi = 0.7$ и $p_0 = 5$ бар [33]. Метод, использованный в этой работе, привел к исключительно высоким скоростям горения при слабой турбулентности (см. рис. 2), возможно в результате неточности в определении положения границы пламени при высоком давлении, ведущей к очень большому изменению скорости горения.

Опубликованные ранее экспериментальные результаты [9, 10, 34] показывают, что в зависимости $u_{tr}(u')$ перед затуханием пламени наблюдается выход на плато. Эта зависимость сильно зависит от различий коэффициентов диффузии топлива и окислителя [9, 10, 21, 23]. Такого выхода на плато не обнаружено в исследованиях пламен ДТБП (см. рис. 2), но в этих пламенах термического разложения также нет и селективной диффузии. Более того, несмотря на близость массовых скоростей горения, эти пламена гасятся при значениях u' , заметно отличающихся от соответствующих значений для реакции разложения. Таким образом, дополнительные факторы, такие как химическая кинетика и адиабатическая температура пламени, которые, по-видимому, несущественны при умеренной турбулентности, становятся достаточно важными, когда речь идет о гашении пламени при высокой турбулентно-

сти.

Гашение турбулентного пламени следует ожидать при числе Карловица [22]

$$\text{Ka} = 0.157 \left(\frac{u'}{u_n} \right)^2 \text{Re}^{-1/2}, \quad (15)$$

близком к единице [4]. Для смеси $0.346\text{ДТБП} + 1.0\text{N}_2$ измеренный предел гашения соответствует намного меньшему значению: $\text{Ka} \approx 0.35$. Альтернативный критерий гашения предложен в работе [35] в виде

$$u' = 3.1u_n(\text{Re})^{1/4}\text{Le}^{-1/2}, \quad (16)$$

он предсказывает гашение пламени при $u' \approx 3.5$ м/с. Расхождение с наблюдавшимся значением $u' \approx 2$ м/с, таким образом, требует объяснения.

Авторы благодарны д-ру Р. Вулли за помощь в проведении экспериментов и проф. К. Г. У. Шеппарду за предоставленные ресурсы и полезные обсуждения. Авторы также благодарят Европейское сообщество (SAFEKINEX, EVG1-СТ-2002-00072) за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller J. A. Theory and modeling in combustion chemistry // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26. — P. 461–480.
2. Griffiths J. F. Thermokinetic interactions in simple gaseous reactions // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1985. — V. 36. — P. 77–104.
3. Shaw D. H., Pritchard H. O. Thermal decomposition of di-tert-butyl peroxide at high pressure // Can. J. Chem. — 1968. — V. 46. — P. 2721–2724
4. Borghi R., Destriau M., de Soete G. Combustion and Flames: Chemical and Physical Principles. — Paris: Editions Technip, 1998.
5. Benson S. W. Thermochemical Kinetics. — 2nd ed. — New York: Wiley & Son, 1976.
6. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. The Properties of Gases and Liquids. — 4th ed. — New York: McGraw-Hill, 1977.
7. Indritz D., Stone J., Williams F. Vapor pressure of di-tert-butyl peroxide // J. Chem. Eng. Data. — 1978. — V. 23. — P. 6–7.
8. Karpov V. P., Sokolik A. S. Laminar and turbulent flames in the decomposition of hydrazine // Russian J. Phys. Chem. — 1964. — V. 38. — P. 903–905.
9. Карпов В. П., Северин Е. С. Влияние коэффициентов молекулярного переноса на турбулентную скорость выгорания // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 1. — С. 45–51.

10. **Nakahara M., Kido H.** A study of the premixed turbulent combustion mechanism taking the preferential diffusion effect into consideration // *Mémoires of the Faculty of Engineering, Kyushu Univ.* — 1998. — V. 58. — P. 55–82.
11. **Leisenheimer B., Leuckel W.** Self-generated acceleration of confined deflagrative flame fronts // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 118. — P. 147–164.
12. **Checkel M. D., Ting S.-K.** Turbulence effects on developing turbulent flames in a constant volume combustion bomb // *SAE Paper 930867.* — 1993.
13. **Nwagwe I. K., Weller H. G., Tabor G. R., Gosman A. D., Lawes M., Sheppard C. G. W., Woolley R.** Measurements and large eddy simulations of turbulent premixed flame kernel growth // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 59–64.
14. **Lewis B., von Elbe G.** *Flames, Combustion and Explosions in Gases.* — 3rd ed. — New York: Academic Press, 1987.
15. **Karpov V. P., Lipatnikov A. N., Wolanski P.** Finding the markstein number using the measurements of expanding spherical laminar flames // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 109. — P. 436–448.
16. **Cu X. J., Haq M. Z., Lawes M., Woolley R.** Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121. — P. 41–58.
17. **Maly R.** Ignition model for spark discharges and the early phase of flame front growth // *Proc. Combust. Inst.* — 1981. — V. 18. — P. 1747–1754.
18. **Zel'dovich Ya., Barenblatt I. G., Librovich V. B., Makhviladze G. M.** *Mathematical Theory of Combustion and Explosion.* — Berlin: Springer Verlag, 1985.
19. **Bradley D., Haq M. Z., Hicks R. A., Kitagawa T., Lawes M., Sheppard C. G. W., Woolley R.** Turbulent burning velocity, burned gas distribution, and associated flame surface definition // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 133. — P. 415–430.
20. **Mann K. R. C., Ting D. S.-K., Henshaw P. F.** A semi-empirical model of spark-ignited turbulent flame growth // *SAE Paper 2000-01-0201.* — 2000.
21. **Lipatnikov A. N.** Some issues of using markstein number for modelling premixed turbulent combustion // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 119. — P. 131–154.
22. **Abdel-Gayed R. G., Bradley D., Lawes M.** Turbulent burning velocities — a general correlation in terms of straining rates // *Proc. Roy. Soc. London A.* — 1987. — V. 414. — P. 389–413.
23. **Lipatnikov A. N., Chomiak J.** Lewis number effects in premixed turbulent combustion and highly perturbed laminar flames // *Combust. Sci. Technol.* — 1998. — V. 137. — P. 277–298.
24. **Peters N.** *Turbulent Combustion.* — Cambridge Univ. Press, 2000.
25. **Rogg B., Wichman I. S.** Approach to asymptotic analysis of the ozone-decomposition flame // *Combust. Flame.* — 1985. — V. 62. — P. 271–293.
26. **Cramarossa F., Dixon-Lewis G.** Ozone decomposition in relation to the problem of the existence of steady-state flames // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 16. — P. 243–251.
27. **Singh S. S., Powers J. M., Paolucci S.** On slow manifolds of chemically reactive systems // *J. Chem. Phys.* — 2002. — V. 117. — P. 1482–1496.
28. **Konnov A. A., de Ruyck J.** Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 124. — P. 106–126.
29. **Vagelopoulos P. G., Egolfopoulos F. N.** Direct experimental determination of laminar flame speeds // *Proc. Combust. Inst.* — 1998. — V. 27. — P. 513–519.
30. **Bosschaart K. J., de Goey L. P. H.** The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 136. — P. 261–269.
31. **Lipatnikov A. N., Chomiak J.** Turbulent flame speed and thickness: phenomenology, evaluation and application in multi-dimensional simulations // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2002. — V. 28. — P. 1–74.
32. **Lipatnikov A. N., Chomiak J.** Are premixed turbulent stagnation flames equivalent to fully developed ones? A computational study // *J. Combust. Sci. Technol.* — 2002. — V. 174. — P. 3–26.
33. **Kobayashi H., Kawabata Y., Maruta K.** Experimental study on general correlation of turbulent burning velocity at high pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 1998. — V. 27. — P. 941–948.
34. **Карпов В. П., Северин Е. С.** Турбулентное горение воздушных смесей водорода с углеводородами // *Физика горения и взрыва.* — 1981. — Т. 17, № 1. — С. 137–138.
35. **Abdel-Gayed R. G., Bradley D.** Criteria for turbulent propagation limits of premixed flames // *Combust. Flame.* — 1985. — V. 62. — P. 61–68.

*Поступила в редакцию 5/IV 2007 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2008 г.*

ПРИЛОЖЕНИЕ

Любая попытка извлечь значения L_b и S_n из записи $R_{fl}(t)$ с использованием уравнений (11) и (12) потребовала бы численного дифференцирования. Однако всегда имеется некоторый «шум», присутствующий в измеренных значениях радиуса пламени, и хорошо известно, что дифференцирование сигнала с шумами увеличивает ошибку. Поэтому желательно избежать численного дифференцирования в программе обработки данных и такая процедура представлена ниже.

Подставив уравнение (11) в (12), перегруппировав и проинтегрировав по времени, получим

$$R_{fl}(t) - r(t_0) + 2L_b \ln \frac{r(t)}{r(t_0)} = S_n(t - t_0). \quad (A1)$$

Это уравнение определяет неявно $R_{fl}(t)$ как функцию от времени. Тем не менее, переменная t определяется уравнением (A1) явно и соответствующая функция наименьших квадратов для минимизации имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi(L_b, S_n) = \\ = \sum_{i=1}^N \left[t_i - t_0 - \frac{r_i - r_0}{S_n} - 2 \frac{L_b}{S_n} \ln \frac{r_i}{r_0} \right]^2. \quad (A2) \end{aligned}$$

Условия минимальности $\frac{\partial \Psi}{\partial S_n} = \frac{\partial \Psi}{\partial L_b} = 0$ дают следующую систему:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left[S_n(t_i - t_0) - 2L_b \ln \frac{r_i}{r_0} \right] \times \\ \times \left[r_i - r_0 + 2L_b \ln \frac{r_i}{r_0} \right] = 0, \quad (A3) \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^N \left[S_n(t_i - t_0) - (r_i - r_0) - 2L_b \ln \frac{r_i}{r_0} \right] \ln \frac{r_i}{r_0} = 0.$$

Эта система может быть легко решена, если второе уравнение умножить на L_b и вычесть из первого уравнения:

$$S_n = \frac{c_1 b_{22} - c_2 b_{12}}{b_{11} b_{22} - b_{21} b_{12}}, \quad L_b = \frac{c_2 b_{11} - c_1 b_{21}}{b_{11} b_{22} - b_{21} b_{12}}, \quad (A4)$$

где

$$\begin{aligned} b_{11} = \sum (t_i - t_0)(r_i - r_0), \quad b_{12} = -2 \sum (r_i - r_0) \ln \frac{r_i}{r_0}, \\ b_{21} = \sum (t_i - t_0) \ln \frac{r_i}{r_0}, \quad b_{22} = -2 \sum \ln^2 \frac{r_i}{r_0}, \quad (A5) \end{aligned}$$

$$c_1 = \sum (r_i - r_0)^2, \quad c_2 = \sum (r_i - r_0) \ln \frac{r_i}{r_0}.$$