

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ НА МАКРОХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛН ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

С. И. Футько

Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
foutko@itmo.by

На основе анализа последних экспериментальных данных с использованием детальной кинетической модели рассмотрено влияние кинетических особенностей ультрабогатых метановоздушных смесей (по сравнению с ультрабедными) на основные характеристики сверхадиабатических волн фильтрационного горения газов. Показано, что ультрабогатым смесям свойственны существенно более низкие концентрации радикалов O, OH и H, что является результатом эффективного ингибирования атомарного водорода, участвующего в реакции разветвления цепей $H + O_2 = OH + O$, метаном в реакции $H + CH_4 = CH_3 + H_2$. Поэтому для богатых составов характерно увеличение зоны предварительного подогрева и заметное уширение области тепловыделения. Снижение генерации основных радикалов в ультрабогатых смесях приводит к росту максимальной температуры каркаса на $\approx 300 \div 350$ К и к существенному увеличению скорости распространения фронта волны по сравнению с ультрабедными составами.

Ключевые слова: фильтрационная волна, тепловая волна, сверхадиабатический эффект, химическая структура, кинетический анализ, неустойчивость фронта, ультрабедные составы, ультрабогатые составы.

Исследования фильтрационного горения газов (ФГГ) в инертных пористых средах выявили существование волн горения, распространяющихся с низкими скоростями ($\approx 0,1 \div 1$ мм/с) в условиях интенсивного межфазного теплообмена газа с пористой средой [1]. Данный процесс характеризуется расширенными концентрационными пределами горения, что позволяет создавать технологии сжигания газовых смесей как с чрезвычайно низкими, так и с высокими концентрациями топлива. В реакторах реверсивного типа благодаря улучшенным рекуперационным характеристикам может осуществляться устойчивое горение метановоздушной смеси с эквивалентным отношением $\Phi_{\min} = 0,026$ [2]. С другой стороны, в процессах ФГГ в реакторах конверсии метана с целью получения синтез-газа максимальное эквивалентное отношение для смесей метан — воздух может достигать значений $\Phi_{\max} \cong 15$ [3].

Несмотря на то, что фильтрационному горению газов посвящено значительное количество теоретических работ (см. библиографию в обзоре [1]), лишь недавно математическое описание процессов ФГГ стало выходить за рамки преимущественно качественных моде-

лей благодаря использованию детальных кинетических схем химических процессов [4]. Так, в работах [5–7] показано, что использование кинетического механизма GRI [8] для метановоздушных смесей позволяет с хорошей точностью моделировать характеристики волн ФГГ в широком диапазоне составов ($\Phi = 0,2 \div 2,6$) и адекватно предсказывать выход основных продуктов.

В настоящей работе на основе экспериментальных данных [5, 7] проведен анализ влияния кинетических свойств смеси на основные измеряемые параметры волн ФГГ, такие как максимальная температура каркаса и скорость фронта горения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Уравнения, описывающие распространение волны ФГГ в инертной пористой среде в пренебрежении диффузией и теплопроводностью в газовой фазе (в системе координат, движущейся вместе с фронтом горения с постоянной скоростью) имеют вид [4, 7, 9]

$$c_{p,g}G \frac{dT_g}{dx} = -\varepsilon \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k + \alpha_V (T_s - T_g), \quad (1)$$

$$-(1-\varepsilon)c_s\rho_s u_w \frac{dT_s}{dx} = (1-\varepsilon)\frac{d}{dx}\lambda_s \frac{dT_s}{dx} - \alpha_V(T_s - T_g), \quad (2)$$

$$G \frac{dY_k}{dx} = \varepsilon \dot{\omega}_k W_k. \quad (3)$$

Здесь T — температура; c_p — удельная теплоемкость; G — массовый расход; u_g — скорость фильтрации; u_w — скорость фронта горения; ρ — плотность; ε — пористость; Y_k , W_k — мольная доля и молярная масса k -го компонента; $\dot{\omega}_k$ — скорость образования k -го компонента; h_k — удельная энтальпия k -го компонента; $\lambda_s = \lambda_{s,0} + [32\varepsilon\sigma d/9(1-\varepsilon)]T_s^3$ — теплопроводность каркаса с учетом излучения [10]; $\lambda_{s,0}$ — эффективная теплопроводность пористой среды; σ — постоянная Стефана — Больцмана; d — диаметр зерна засыпки; $\alpha_V = (\pi\lambda_g/d^2)(2 + 1,1\text{Re}^{0,6}\text{Pr}^{1/3})$ — коэффициент межфазного теплообмена [11]; $\text{Re} = Gd/\mu$ — число Рейнольдса; Pr — число Прандтля; μ — динамическая вязкость газа; индексы: g — газ, s — каркас.

При выводе уравнений (1)–(3) использовались условие $u_w \ll u_g$ и стационарное приближение для газовой фазы. Смесь поступает в систему с постоянным массовым расходом $G = \varepsilon\rho_g u_g$.

Полагая, что зона реакции мала по сравнению с зоной предварительного подогрева в волне ФГГ и результирующее тепловыделение происходит «мгновенно» при достижении некоторой температуры инициирования горения $T_{g,i}$ в точке $x = 0$, можно показать, что система (1)–(3) имеет решение в следующем безразмерном виде [12]:

$$\tau = \exp(k_1\varsigma), \quad \theta = (1 + k_1) \exp(k_1\varsigma) \quad \text{при } \varsigma < 0; \quad (4)$$

$$\tau = \frac{k_1(1+k_1)}{k_2(1+k_2)} \exp(k_2\varsigma) + \frac{(k_2-k_1)(1+k_1)}{k_2}, \quad (5)$$

$$\theta = \frac{k_1(1+k_1)}{k_2} \exp(k_2\varsigma) + \frac{(k_2-k_1)(1+k_1)}{k_2} \quad \text{при } \varsigma > 0,$$

соответствующее граничным условиям [10]

$$\theta_{-\infty} = \tau_{-\infty} = 0, \quad \theta'_{\pm\infty} = \tau'_{\pm\infty} = 0, \quad (6)$$

а также условиям «сшивки» в зоне реакции

$$\tau_{-0} = 1, \quad \tau_{+0} - \tau_{-0} = \frac{\Delta T'_{ad}}{\Delta T_{g,i}}, \quad (7)$$

$$\theta_{-0} = \theta_{+0}, \quad \theta'_{-0} = \theta'_{+0}. \quad (8)$$

Выше использовались безразмерные переменные и параметры [9]:

$$\varsigma = \frac{x\alpha_V}{c_{p,g}G}, \quad \tau = \frac{T_g - T_0}{\Delta T_{g,i}}, \quad \theta = \frac{T_s - T_0}{\Delta T_{g,i}}, \quad (9)$$

$$u = \frac{u_w}{u_{th}}, \quad a = \frac{(1-\varepsilon)\lambda_s\alpha_V}{(c_{p,g}G)^2}. \quad (10)$$

Здесь $u_{th} = c_{p,g}G/(1-\varepsilon)c_s\rho_s$ — скорость тепловой волны; T_{ad} и $\Delta T_{ad} = T_{ad} - T_0$ — адиабатическая температура сгорания и адиабатический разогрев смеси, а T'_{ad} и $\Delta T'_{ad}$ — соответствующие величины с учетом предварительного подогрева в зоне реакции волны ФГГ (подробнее см. ниже); T_0 — температура окружающей среды; $\Delta T_{g,i} = T_{g,i} - T_0$.

Система уравнений (1)–(3) (без источников члена) имеет только два различных корня характеристического полинома:

$$k_j = -\frac{1}{2}\left(1 + \frac{u}{a}\right) \pm \frac{1}{2}\left(\left(1 + \frac{u}{a}\right)^2 + 4\frac{1-u}{a}\right)^{0,5}, \quad j = 1, 2, \quad (11)$$

где $k_1 > 0$, а $k_2 < 0$.

Подстановкой решений для температурных профилей (4), (5) во второе условие «сшивки» (7) можно получить уравнение, определяющее совместно с (11) безразмерную скорость фронта реакции u :

$$\frac{k_2 - k_1}{1 + k_2} k_1 = \frac{\Delta T'_{ad}}{\Delta T_{g,i}}. \quad (12)$$

Максимальная температура каркаса в волне $T_{s,\max}$ определяется из баланса энергии [9]:

$$T_{s,\max} = T_0 + \frac{\Delta T'_{ad}}{1-u}. \quad (13)$$

Подставляя решение (5) в условие $\theta_{+\infty} \equiv \frac{\Delta T_{s,\max}}{\Delta T_{g,i}}$, где $\Delta T_{s,\max} = T_{s,\max} - T_0$, получим следующее соотношение между температурой инициирования горения и максимальной температурой каркаса в волне:

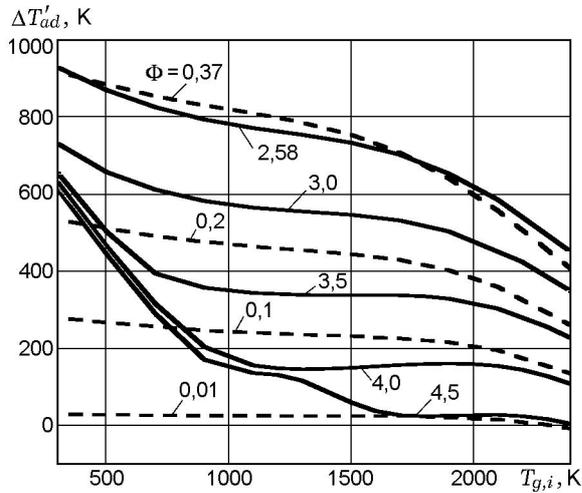


Рис. 1. Зависимость адиабатического разогрева смеси от температуры инициирования горения

$$\Delta T_{g,i} = \frac{k_2}{(k_2 - k_1)(1 + k_1)} \Delta T_{s,\max}. \quad (14)$$

Для удовлетворительной количественной оценки температуры инициирования горения в широком диапазоне составов смеси необходимо применять кинетические схемы с подробным набором элементарных реакций (см. также [4]). В данной работе используется детальная схема окисления метана GRI 3.0 [8], состоящая из 325 обратимых элементарных реакций, 53 компонентов и оптимизированная в различных экспериментальных условиях.

Итерационная процедура. Решение системы (1)–(3) проводилось методом «пристрелки». Цикл итераций начинался заданием (произвольного) значения температуры инициирования горения $T_{g,i}$. По соотношениям (11), (12) определялось значение безразмерной скорости u . Далее по максимуму тепловыделения $H_{\max} = \max \left(-\varepsilon \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k \right)$ вычислялась температура $T_{g,i}$ путем интегрирования уравнений (3) по профилям температуры (4) с использованием подпрограмм расчета газовой кинетики CHEMKIN-II [13]. Значение максимальной температуры определялось из балансового соотношения (13). Итерации быстро сходились. Относительная погрешность расчетов составляла менее 0,1 %.

Эффект обратных реакций в продуктах горения. В данной «разрывной» постановке интегральное тепловыделение сильно зависит от

температуры в зоне реакции. Такое свойство системы можно выразить функциональной зависимостью адиабатического разогрева смеси $\Delta T'_{ad} \equiv T_{ad}(T_{g,i}) - T_0$ от температуры инициирования горения $T_{g,i}$ в зоне предварительного поджога волны ФГГ (рис. 1). Существенное уменьшение $\Delta T'_{ad}$ с ростом $T_{g,i}$ объясняется возрастающим вкладом обратных реакций в продуктах горения. Такая поправка представляется все более важной по мере увеличения отношения $\Delta T_{s,\max}/\Delta T'_{ad}$. Зависимости $\Delta T'_{ad} = \Delta T_{ad}(T_{g,i})$ удобно аппроксимировать полиномами вида

$$\Delta T'_{ad}(T_{g,i}) = a_0 + a_1 T_{g,i} + a_2 T_{g,i}^2 + a_3 T_{g,i}^3. \quad (15)$$

Коэффициенты a_i (точность аппроксимации не менее 0,2 %) для температур $T_{g,i} = 300 \div 2100$ К в диапазоне $\Phi = 0,01 \div 5,0$ сведены в табл. 1.

Рассмотрим ряд характерных особенностей зависимости $\Delta T'_{ad}(T_{g,i})$, представленной на рис. 1. Анализ кинетики показывает, что как для ультрабедных, так и для ультрабогатых составов быстрое уменьшение $\Delta T'_{ad}$ с ростом $T_{g,i}$ обусловлено преимущественно увеличением вклада эндотермических процессов паровой ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$) и уголекислотной ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) конверсии метана. При достижении температуры $T_{g,i} \approx 2000$ К доминирующим эндотермическим процессом становится термическое разложение водорода ($\text{H}_2 + \text{M} = 2\text{H} + \text{M}$). Исключение составляют составы вблизи стехиометрии для реакции парциального окисления метана кислородом $\text{CH}_4 + (1/2)\text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$. Активация данной экзотермической реакции (начиная с $T_{g,i} \approx 1000$ К) постепенно компенсирует вклады эндотермических процессов и для составов в области $\Phi = 4,0 \pm 0,5$ ведет даже к небольшому росту зависимости $\Delta T'_{ad}(T_{g,i})$ (это увеличение не превышает ≈ 10 % величины $\Delta T'_{ad}$).

На рис. 2 представлены типичные расчетные профили температуры в волне ФГГ для ряда ультрабедных и ультрабогатых составов. В расчетах использовались следующие значения параметров (в соответствии с данными [5, 7]): $\varepsilon = 0,4$, $c_s = 794$ Дж/(кг·К), $\rho_s = 3,15 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_{p,g} = 1,3 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), $\lambda_{s,0} = 1,0$ Вт/(м·К), $G = 0,12$ кг/(м²·с), $d = 5,6$ мм.

Следует отметить, что данная модель, включающая детальное моделирование периода индукции горения с последующим «мгно-

Таблица 1

Φ	a_0	a_1	a_2	a_3
0,01	42,71	-0,0548	$5,32 \cdot 10^{-5}$	$-1,62 \cdot 10^{-8}$
0,1	328,41	-0,196	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$-4,50 \cdot 10^{-8}$
0,2	609,26	-0,307	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$-7,23 \cdot 10^{-8}$
0,37	989,26	-0,301	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$-7,84 \cdot 10^{-8}$
2,58	1065,40	-0,566	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$-1,11 \cdot 10^{-7}$
3,0	894,92	-0,689	$4,90 \cdot 10^{-4}$	$-1,25 \cdot 10^{-7}$
3,5	968,54	-1,330	$9,06 \cdot 10^{-4}$	$-2,01 \cdot 10^{-7}$
4,0	1074,50	-1,742	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$-2,12 \cdot 10^{-7}$
4,5	950,0	-1,330	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$-1,12 \cdot 10^{-7}$

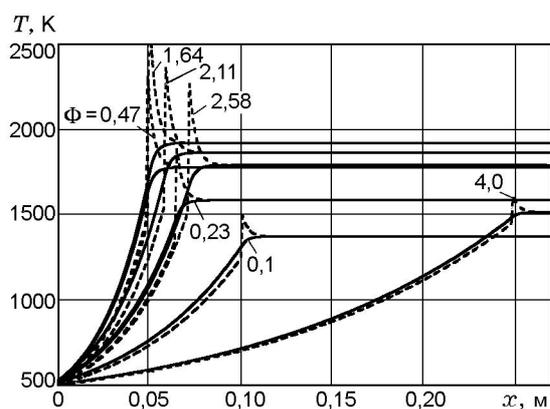


Рис. 2. Зависимости температур твердой и газовой фаз от координаты в волне ФГГ для разных составов:

$G = 0,12 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; сплошные линии — T_s , штриховые — T_g

венным» интегральным тепловыделением, физически аналогична постановке задачи, используемой при описании ударных волн (см., например, обзор [14]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Эксперименты [5, 7] проводились на установке, в которой фильтрационное горение осуществлялось в вертикальной кварцевой трубе (с внутренним диаметром 38 мм и длиной 450 мм), заполненной однородной засыпкой из шариков алюминия диаметром 5,6 мм. Пористость слоя оценивалась как $\epsilon = 0,4$. Внутренняя поверхность трубы была покрыта 2-миллиметровой изоляцией Fiberfrax. Для снижения теплопотерь из зоны реакции исполь-

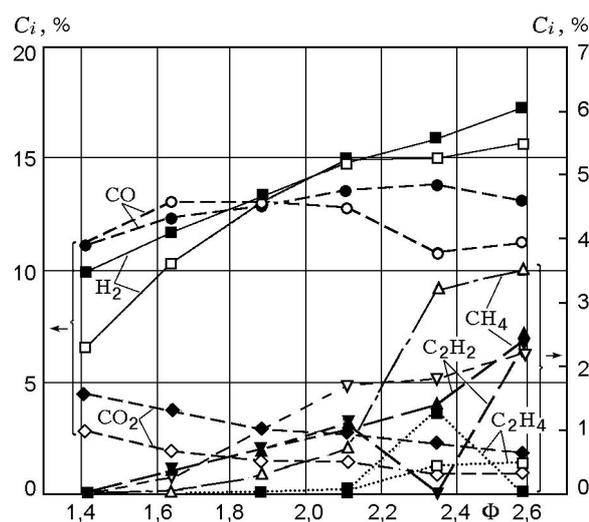


Рис. 3. Зависимость сухого состава продуктов горения от эквивалентного соотношения Φ :

$G = 0,12 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; ■ — газохроматографические данные [5, 7]; □ — расчет

зовался дополнительный 30-миллиметровый слой внешней изоляции. Предварительно перемешанная метановоздушная смесь подводилась к нижней части установки. Температуру измеряли термопарами S-типа. Термопары (из проволоки диаметром 130 мкм) были вмонтированы в общую керамическую оболочку (стержень диаметром 2 мм), которая располагалась по оси симметрии трубы. Такая конструкция термопар позволяет регистрировать температуры, близкие к температуре пористого каркаса, при этом возмущения, вносимые в газовый и тепловой потоки в зоне реакции, минималь-

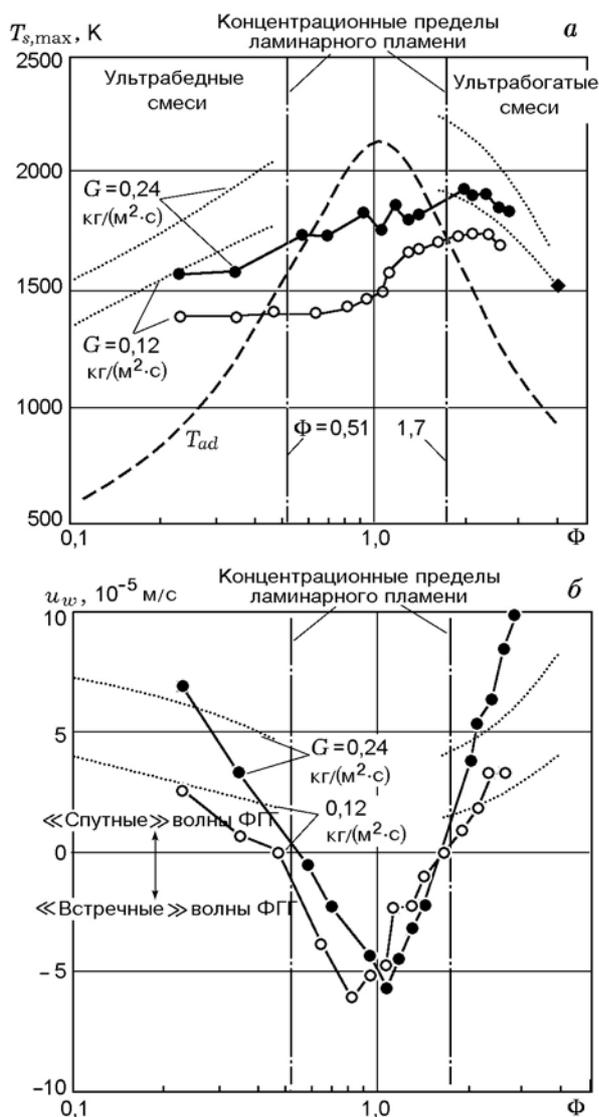


Рис. 4. Зависимости макрохарактеристик волны ФГГ от состава:

пунктирные линии — расчет, •, ○ — данные [5, 7], ◆ — [21], $\Phi = 4,0$

ны. В верхней части трубы осуществлялся отбор продуктов реакции для газохроматографического анализа (керамический зонд погружался на 2 см в пористую среду). Таким образом были получены данные по содержанию компонентов CH_4 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 и N_2 в газовом потоке (рис. 3). Состав анализировался в момент, когда фронт реакции находился на расстоянии ≈ 25 см от выходного сечения реактора.

Измерения проводились для смесей с $\Phi = 0,2 \div 2,6$ при $G = 0,12$ и $0,24$ кг/(м²·с). В каждой серии экспериментов расход воздуха оставался

фиксированным, а расход метана варьировался для достижения требуемого значения Φ . Первоначально горение инициировалось в верхней части трубы и подбирался состав, обеспечивающий распространение «встречной» волны. При подходе к нижнему концу трубы расход метана уменьшался, и таким образом исследовались режимы распространения «спутной» волны. На рис. 4 представлены значения максимальной температуры каркаса и скорости распространения фронта волны в двух сериях измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов [5, 7] показывают (см. рис. 4, а), что волны ФГГ ультрабогатых составов ($\Phi = 1,7 \div 2,6$) характеризуются более высокими, примерно на $300 \div 350$ К, значениями максимальной температуры каркаса по сравнению с волнами в ультрабедных смесях ($\Phi = 0,2 \div 0,5$). Это обусловлено различиями кинетических свойств, в чем можно убедиться с помощью балансового соотношения (13), если рассмотреть две ультрабедные или две ультрабогатые смеси с одинаковым теплосодержанием (величиной $\Delta T'_{ad}$), так как расход газа и свойства пористой среды при этом одни и те же.

Приводимые ниже результаты кинетического анализа позволяют связать изменения макрохарактеристик волн ФГГ с различиями в условиях образования и поглощения радикалов в зависимости от состава смеси.

1. Кинетические особенности ультрабогатых смесей по сравнению с ультрабедными. Интегрирование уравнений (1), (3) по экспериментальным профилям $T_s(x)$ из [5, 7] для смесей с одинаковым теплосодержанием выявляет существенные различия кинетических свойств ультрабедных и ультрабогатых составов (см. табл. 2). Ввиду сильной зависимости конечных концентраций продуктов горения от максимальной температуры газа [15], а также из-за сложной внутриволновой структуры потока газа в зоне реакции, коэффициент межфазного теплообмена считался неизвестным [4] и определялся варьированием, путем согласования расчетных концентраций H_2 с газохроматографическими данными [5, 7] (см. рис. 3). В итоге для расчетов было принято значение $\alpha\gamma = 10^6$ Вт/(м³·К). Точность согласования находилась в пределах $10 \div 15$ %, что соответствует точности газохроматографических измерений.

Таблица 2

Φ	[H] _{max}	[OH] _{max}	[O] _{max}	[CH ₃] _{max}	H_{max} , МВт/м ³	$\Delta x_c^{1)}$, мм	$T_{g,max}$	$T_s^{2)}$	$u_w^{2)}$, м/с
	ppm								
0,37	3400	5600	8300	900	$1,1 \cdot 10^3$	0,36	1690	1390	$7,4 \cdot 10^{-6}$
2,58	1500	190	40	7000	$5,7 \cdot 10^2$	0,65	1940	1695	$3,3 \cdot 10^{-5}$

Примечания. ¹⁾ Ширина зоны реакции оценивалась по тепловыделению, равному 1/10 максимальной величины.

²⁾ Экспериментальные данные [5, 7], $G = 0,12$ кг/(м²·с).

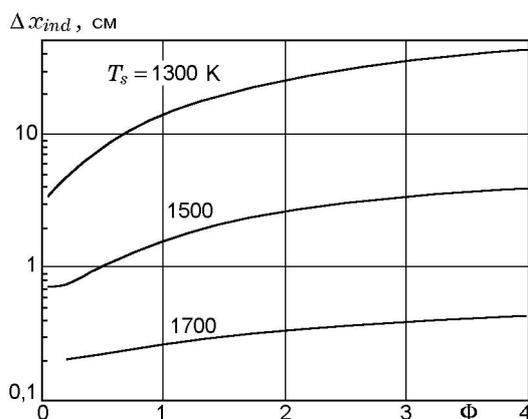


Рис. 5. Зависимость периода индукции от состава ($G = 0,12$ кг/(м²·с))

Из табл. 2 видно, что ультрабогатый состав ($\Phi = 2,58$) характеризуется резко сниженным, примерно на порядок, содержанием основных радикалов OH, O и H, генерируемых в волне ФГГ по сравнению с ультрабедным составом ($\Phi = 0,37$). Типичны следующие соотношения между максимальными концентрациями радикалов:

$$[O]_{max} > [OH]_{max} > [H]_{max} > [CH_3]_{max} \quad (16)$$

для ультрабедных и

$$[CH_3]_{max} > [H]_{max} > [OH]_{max} > [O]_{max} \quad (17)$$

для ультрабогатых составов. Последовательность (17) располагается в обратном порядке по отношению к (16) вследствие значительного избытка CH₄ и O₂ соответственно.

Следуя [1, 16], будем интерпретировать температурную эволюцию газовой фазы в волне ФГГ как процесс цепочно-теплового взрыва. С этой точки зрения в зоне предварительного подогрева волны ФГГ будет идти подготовка самовоспламенения: постепенная наработка радикалов до уровня, необходимого для

лавинообразного разложения топлива в зоне реакции. Этот процесс в зависимости от Φ можно характеризовать некоторым пространственным масштабом — периодом индукции Δx_{ind} . Ситуация осложняется тем, что зона предварительного подогрева характеризуется непостоянным (михельсоновским) температурным профилем (4), который также значительно меняется при изменении состава смеси. Поэтому при изучении зависимости $\Delta x_{ind}(\Phi)$ целесообразно рассмотреть упрощенную постановку задачи (1)–(3) с $T_s = \text{const}$ и $\alpha_V = \infty$, что позволяет снять «маскирующее» влияние меняющегося температурного режима в зоне предварительного подогрева волны ФГГ. Начало периода индукции задается условием $T_g = T_s$, а конец определяется по максимуму тепловыделения. На рис. 5 представлены расчетные зависимости $\Delta x_{ind}(\Phi)$ при $T_s = 1300 \div 1700$ К ($G = 0,12$ кг/(м²·с)). Отметим нетривиальный факт монотонного роста периода индукции с увеличением концентрации топлива независимо от (фиксированной) температуры. Данные рис. 5 свидетельствуют о сильной (экспоненциальной) зависимости периода индукции от температуры и гораздо более слабой зависимости от состава: уменьшение температуры на 200 К дает примерно такое же увеличение Δx_{ind} , как и переход от ультрабедных составов ($\Phi \approx 0,1$) к ультрабогатым ($\Phi \approx 4,0$).

На рис. 6 показаны результаты расчетов в несколько измененной постановке: $dT_s/dx = \text{const}$ и $\alpha_V = 10^6$ Вт/(м³·К), что позволяет сравнить динамику окисления смесей различных составов в условиях температурного режима, характерного для зоны предварительного подогрева волны ФГГ (значение градиента $dT_s/dx \cong 57$ К/мм оценено по экспериментальным данным при $G = 0,12$ кг/(м²·с) [5, 7]). Из рис. 6 отчетливо видно, что переход от ультрабедных смесей к ультрабогатым характеризу-

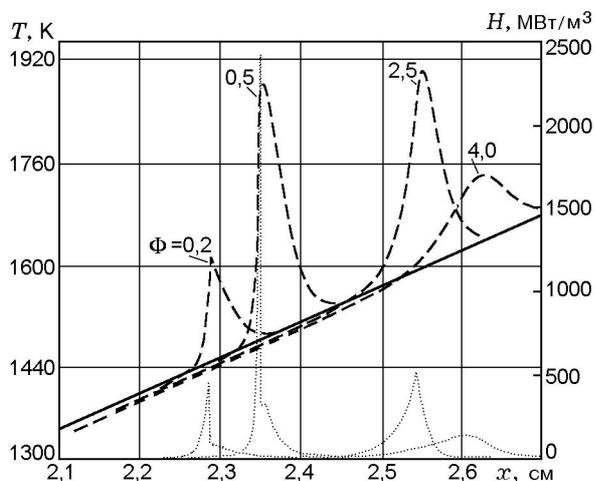


Рис. 6. Зависимости температуры газовой фазы и тепловыделения от координаты для разных составов:

$G = 0,12 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; сплошная линия — T_s , штриховые — T_g , пунктирные — H

ется возрастанием периода индукции, начало которого задается условием $T_g = T_s = T_0$, и увеличением зоны тепловыделения с уменьшением его максимального значения. Данные зависимости обусловлены снижением генерации радикалов с ростом Φ .

Отметим, что структура тепловыделения в ультрабогатых смесях качественно отличается от ультрабедных (см. рис. 6). Для бедных составов область тепловыделения состоит из двух последовательных пиков, первый из которых формируется при окислении метана и водорода радикалами OH , а второй — в результате реакции $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ [17]. Их пространственное разделение обусловлено тем, что окисление CO протекает гораздо медленнее, чем CH_4 . Для богатых составов характерен один пик тепловыделения, обусловленный процессом окисления CH_4 и H_2 радикалами OH [15].

На рис. 7 представлены максимальные концентрации радикалов H , OH , O , HO_2 , CH_3 в зависимости от Φ (по данным рис. 6) и их концентрации, соответствующие условию $T_g = T_s$. Из рис. 7, б видно, что для максимальных концентраций на ультрабедном и ультрабогатом участках характерны соотношения (16) и (17) соответственно. При этом наблюдается плавный переход одной последовательности соотношений в другую вблизи $\Phi \approx 0,7$. Сравнивая смеси с одинаковым теплосодержанием, можно

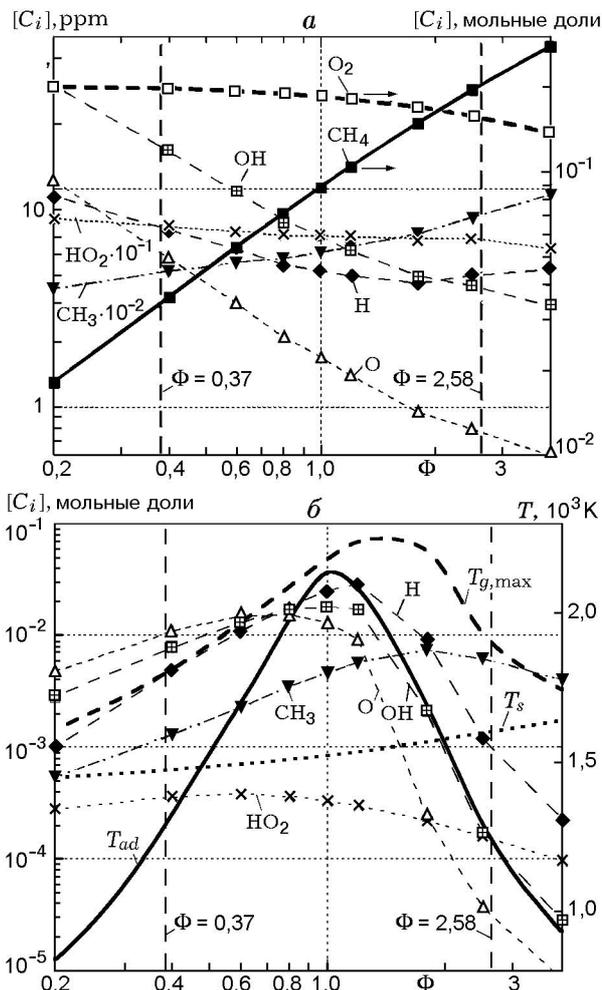


Рис. 7. Зависимости концентраций радикалов от состава:

a — максимальные значения; *б* — соответствующие условию $T_g = T_s$

получить примерно те же уровни концентраций радикалов, что и в табл. 2.

Из рис. 7, *a* видно постепенное снижение концентраций радикалов с увеличением Φ , что объясняет монотонный рост периода индукции. Характерными для области предварительного подогрева являются следующие соотношения между концентрациями радикалов:

$$[\text{CH}_3]_{ind} > [\text{OH}]_{ind} \geq [\text{H}]_{ind} > [\text{O}]_{ind} \quad (18)$$

для ультрабедных и

$$[\text{CH}_3]_{ind} > [\text{H}]_{ind} > [\text{OH}]_{ind} > [\text{O}]_{ind} \quad (19)$$

для ультрабогатых составов.

Для ультрабогатых составов соотношения между концентрациями радикалов (см. (17) и (19)) совпадают, а для ультрабедных (ср. (16) и

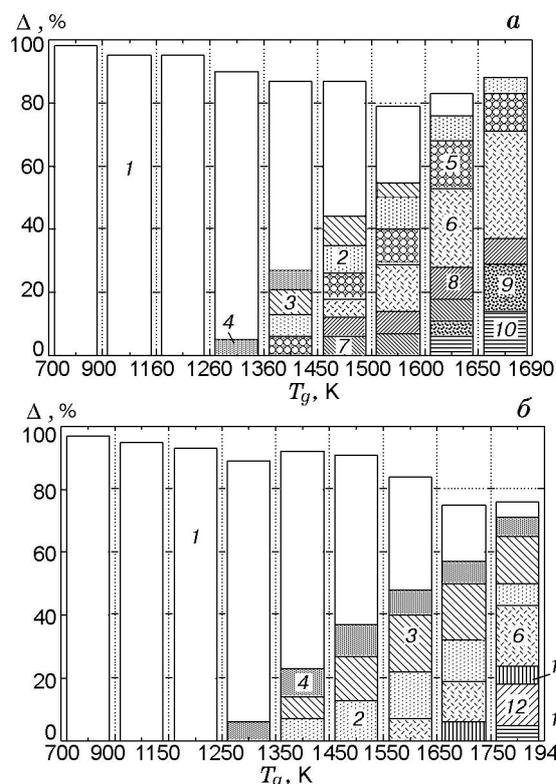


Рис. 8. Вклады основных каналов в образование радикалов Н в зависимости от температуры газа в волне ФГГ:

a — $\Phi = 0,37$; *b* — $\Phi = 2,58$; относительные вклады не менее 5 %; 1 — $\text{CH}_3\text{O}(+\text{M}) = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$, 2 — $\text{HCO}(+\text{M}) = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$, 3 — $\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$, 4 — $2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$, 5 — $\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$, 6 — $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, 7 — $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H} + \text{CO}_2$, 8 — $\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$, 9 — $\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$, 10 — $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$, 11 — $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 12 — $\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M}) = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$

(18)) — нет. Особенности генерации радикалов можно исследовать с помощью кинетического анализа [18].

На рис. 8, 9 представлена характерная температурная эволюция основных каналов образования и поглощения радикалов Н в ультрабедной ($\Phi = 0,37$) и ультрабогатой ($\Phi = 2,58$) волнах ФГГ. На рис. 8 видны характерные различия между ультрабогатыми и ультрабедными смесями в структуре вкладов в генерацию радикалов Н в области предварительного подогрева ($T_g \leq 1500$ К) и в зоне реакции ($T_g > 1500 \div 1600$ К).

В ультрабедных смесях в зоне реакции основной вклад (≈ 80 %) в образование радикалов Н вносят реакции окисления CH_3 , H_2

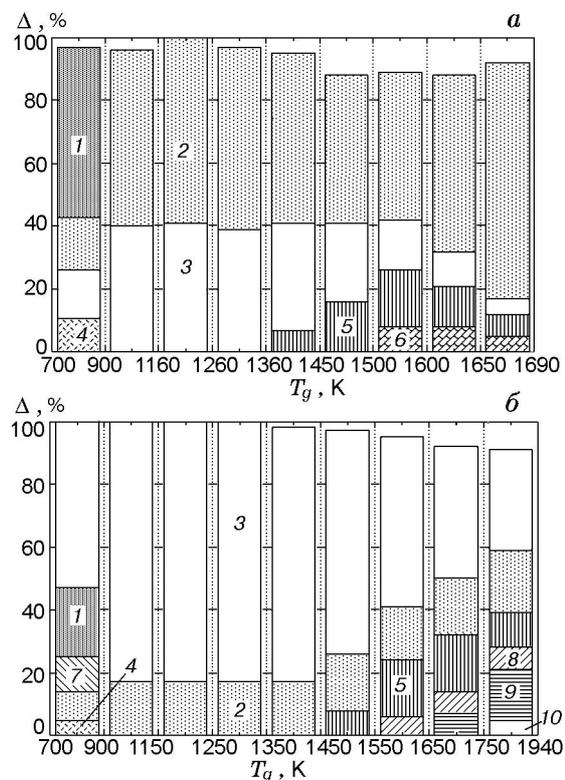


Рис. 9. Вклады основных каналов в поглощение радикалов Н в зависимости от температуры газа в волне ФГГ:

a — $\Phi = 0,37$; *b* — $\Phi = 2,58$; относительные вклады не менее 5 %; 1 — $\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{HO}_2 + \text{N}_2$, 2 — $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$, 3 — $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$, 4 — $\text{H} + 2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$, 5 — $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2$, 6 — $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$, 7 — $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$, 8 — $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$, 9 — $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$, 10 — $\text{H} + \text{CH}_3(+\text{M}) = \text{CH}_4(+\text{M})$

и СО радикалами О и ОН, а в ультрабогатых смесях более 50 % суммарного вклада приходится на каналы термической декомпозиции C_2H_5 , C_2H_3 , HCO и CH_3O (см. рис. 8). В ультрабогатых составах ключевым является факт явного доминирования канала поглощения радикалов Н метаном: $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (см. рис. 9, б), тогда как для ультрабедных составов такую роль играет реакция разветвления цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (рис. 9, а). Это обстоятельство наряду с тем, что последняя реакция доминирует в образовании радикалов ОН и О в зоне реакции для обеих смесей, и обуславливает соотношения (16) и (17) между максимальными концентрациями основных радикалов. Для поглощения радикалов Н в зоне реакции ультрабогатой смеси характерен существенный вклад (≈ 40 %) реакций с участи-

ем углеводородов CH_2O , C_2H_4 и C_2H_6 , соответствующих C_1 - и C_2 -путям окисления метана (см. рис. 9). Для ультрабедных составов заметный вклад ($\approx 20\%$), кроме метана, вносит также формальдегид.

В зоне предварительного подогрева как для ультрабедных, так и для ультрабогатых составов доминирующим источником радикалов H является реакция термического разложения $\text{CH}_3\text{O}(+\text{M}) = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$ (рис. 8). При этом различие вкладов остальных источников относительно невелико. Отметим лишь, что каналы термического разложения C_2H_5 , HCO и рекомбинации CH_3 дают несколько больший вклад в ультрабогатых смесях ($\approx 40\%$), чем в ультрабедных ($\approx 20\%$). Структура поглощения атомарного водорода в этой области качественно та же, что и в зоне реакции: доминирование канала с участием метана для ультрабогатых составов и реакции с молекулярным кислородом для ультрабедных (см. рис. 9). Интересно, что даже при «низких» температурах ($T_g < 900\text{ K}$) в ультрабогатых смесях $\approx 50\%$ радикалов H поглощается в реакции $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$, при этом в ультрабедных составах основной вклад приходится на реакцию трехчастичной рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{HO}_2 + \text{N}_2$.

Особенность зоны предварительного подогрева в том, что в ней температура газа (мее $\approx 1500\text{ K}$) еще недостаточна для «включения» реакции разветвления цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$. Поэтому концентрации кислородсодержащих радикалов OH и O невелики и преобладающую роль в окислении углеводородов играют радикалы HO_2 . При этом реакция $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$ (с учетом последующего быстрого термического разложения CH_3O по каналу $\text{CH}_3\text{O}(+\text{M}) = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$) является основной реакцией разветвления цепей, а также источником радикалов OH и H в диапазоне $T_g \cong 900 \div 1500\text{ K}$. Поскольку данный механизм разветвления цепей доминирует в зоне предварительного подогрева волны как ультрабогатых, так и ультрабедных составов, то становится понятным и подобие генерируемых в этой зоне концентраций радикалов в соотношениях (18), (19).

С точки зрения размножения радикалов метан в соответствии с реакцией $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (с учетом относительно малой реакционной способности метильного радикала CH_3) является эффективным ингибитором атомарного водорода, так как препятствует реак-

ции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$, которая ведет к лавинообразному увеличению концентраций радикалов OH и O . Такой процесс ингибирования разветвления цепей протекает очень эффективно, так как константа скорости k_{53} распада метана по каналу $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ примерно на порядок превышает константу скорости k_{38} реакции разветвления цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (здесь номера реакций соответствуют данным интерпретатора СНЕМКИН-II).

Доминирование тех или иных каналов в поглощении радикалов H удобно характеризовать величиной $\delta' = k_{38}[\text{O}_2]_c / k_{53}[\text{CH}_4]_c$, аналогичной параметру $\delta = k_{38}[\text{O}_2]_c / k_{53}[\text{CH}_4]_0$, введенному в [19] при построении асимптотической структуры стехиометрического метановоздушного пламени. Здесь индексами обозначены: c — текущее значение в волне; 0 — исходные реагенты. Из рис. 9, б видно, что для ультрабогатых составов $\delta' < 1$: в области предварительного подогрева $\delta' \cong 0,2 \div 0,25$ и в зоне реакции $\delta' \cong 0,3 \div 0,6$. В ультрабедных составах ситуация качественно другая (см. рис. 9, а): параметр $\delta' > 1$ и меняется от $1,1 \div 1,6$ в области предварительного подогрева до $1,9 \div 15$ в зоне реакции.

Таким образом, пока в системе находятся молекулы CH_4 (или, по тем же причинам, другие углеводороды), они окисляются радикалами H в первую очередь. В ультрабогатых составах ввиду значительного избытка CH_4 эффективное поглощение атомарного водорода метаном приводит к характерному снижению генерации основных радикалов OH , O и H (см. табл. 2). Это увеличивает период индукции, расширяет зону реакции и уменьшает максимальное тепловыделение по мере перехода от ультрабедных составов к ультрабогатым (см. рис. 5, 6).

Аналогичные проявления недостатка радикалов в условиях богатых смесей наблюдаются и в реакторах других типов, например, «идеального перемешивания» и «plug-flow» [14].

Уменьшение общего уровня радикалов в системе при увеличении концентрации топлива проявляется и в значениях глобальных кинетических коэффициентов. В [20] получены следующие оценки для энергии активации в условиях волны ФГГ: $E_1/R \cong 1,6 \cdot 10^4\text{ K}$ для ультрабедных ($0,1 \leq \Phi \leq 0,47$) и $E_2/R \cong 2,7 \cdot 10^4\text{ K}$ для ультрабогатых ($2,0 \leq \Phi \leq 4,0$) метановоздушных составов. Если воспользоваться результа-

тами [19], где показано, что эффективная энергия активации определяется не каким-то одним каналом, лимитирующим окисление топлива, а относительной конкуренцией нескольких реакций за ключевые радикалы, то ясно, что ингибирование радикалов Н метаном должно приводить к тому, что $E_2 > E_1$.

2. Влияние состава смеси и расхода газа на макрохарактеристики волн ФГГ. Применим полученную выше информацию о кинетических свойствах смесей для интерпретации экспериментальных данных на рис. 4.

Отметим, что составам (см. рис. 4, б), находящимся вне концентрационных пределов распространения ламинарного пламени, соответствуют «спутные» ($u_w > 0$) сверхадиабатические режимы распространения волны ФГГ. При этом уменьшение калорийности состава (или $\Delta T'_{ad}$) ведет к монотонному увеличению скорости фронта волны u_w как для ультрабедных ($\Phi < 0,51$), так и для ультрабогатых смесей ($\Phi > 1,7$). Увеличение расхода смеси также приводит к росту u_w во всем диапазоне ультрабедных и ультрабогатых составов.

Кроме значительного увеличения максимальной температуры каркаса (на $\approx 300 \div 350$ К) при переходе от ультрабедных составов к ультрабогатым, для зависимости $T_{s,max}(\Phi)$ характерен максимум вблизи $\Phi \approx 2,1$. Этот максимум образуется в результате наложения монотонно растущей зависимости $\Delta x_{ind}(\Phi)$ и немонотонной функции $\Delta T'_{ad}(\Phi)$ (со спадающим участком для ультрабогатых составов, рис. 4, а). Максимум зависимости $T_{s,max}(\Phi)$ будет отчетливее, если расширить концентрационный предел горения в сторону еще более богатых смесей. Последнее достигается увеличением теплоизоляции системы для снижения внешних теплотерь. Так, в [21] на аналогичной установке (с теми же параметрами пористой среды, расходом и т. д.) было достигнуто значение $\Phi_{max} = 4,0$ (соответствующая точка добавлена на рис. 4, а). Из оценок для концентрационных пределов распространения ламинарного пламени следует, что для обеспечения стабильного горения тепловыделение должно быть не менее $\approx 2 \cdot 10^2$ МВт/м³. Это требование соответствует расчетам для волны ФГГ с $\Phi = 0,37$ и 2,58 (см. табл. 2, где несколько меньшие значения обусловлены определением тепловыделения в волне как $-\varepsilon \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k$).

При увеличении расхода газа наблюдается

заметное расширение концентрационных пределов горения в волне ФГГ (с $\Phi_{max} = 2,58$ до $\Phi_{max} = 2,82$ см, рис. 4, а), что обусловлено увеличением температуры в зоне реакции вследствие роста эффективности теплового рекуперативного цикла в волне ФГГ [16].

Интересно отметить, что для концентрационных пределов в волне ФГГ выполняется условие $\Delta T'_{ad}(\Phi_{max}) > \Delta T'_{ad}(\Phi_{min})$, аналогичное неравенству $T_{ad}(1,7) > T_{ad}(0,51)$ для концентрационных пределов распространения ламинарного пламени (см. рис. 4, а). Из результатов п. 1 ясно, что требование большей калорийности смеси на концентрационном пределе со стороны ультрабогатых составов объясняется относительным ухудшением условий генерации радикалов в этом случае по сравнению с ультрабедными смесями.

Представленные на рис. 2 расчетные температурные профили подтверждают увеличение периода индукции, проявляющееся в увеличении зоны предварительного подогрева волны ФГГ, в ультрабогатых составах по сравнению с ультрабедными (необходимо сравнивать смеси примерно с одним и тем же значением $\Delta T'_{ad}$). Как видно из рис. 4, модель с узкой зоной реакции удовлетворительно передает основные качественные особенности экспериментальных зависимостей.

Рассмотрим с новой точки зрения уравнение баланса энергии в волне ФГГ. Для этого в (13) вместо скорости фронта u_w введем в явном виде массовую ламинарную скорость горения смеси S_l в волне, так что по определению $u_w = u_g - S_l$. Тогда (13) переписется в виде

$$(1 - \Delta T'_{ad}/\Delta T_{s,max})u_{th} = u_g - S_l. \quad (20)$$

Отметим, что несмотря на то, что величина u_w удобна для измерений, она не имеет непосредственного физического смысла в отличие от u_g и S_l .

Данный подход естественным образом позволяет характеризовать кинетические свойства состава реагентов, окисляющихся в зоне реакции волны ФГГ, скоростью ламинарного пламени S_l (оценки в [17] показывают, что при столь малых расходах газа эффектом турбулизации течения можно пренебречь).

В соответствии с теорией распространения ламинарного пламени [22] скорость горения прежде всего зависит от максимальной температуры газа в зоне реакции согласно отношению

$$S_l^2 \sim \exp(-E/RT_{g,\max}), \quad (21)$$

а также от состава смеси. При этом величина $T_{g,\max}$ также определяется коэффициентом $\alpha\gamma$ и другими параметрами пористой среды.

Условие $S_l = u_g$ (или $u_w = 0$) легко нарушается в системе при небольших изменениях калорийности смеси или расхода газа. Уникальность свойств волны ФГГ заключается в том, что если при данном соотношении параметров скорость горения смеси недостаточна для компенсации скорости набегающего потока газа ($S_l < u_g$) и в этом смысле данная смесь для системы «плохо» горит, то автоматически включается конвективно-кондуктивный тепловой рекуперативный цикл с конвективным потоком, обусловленным движением твердой фазы относительно реакционного фронта волны [16]. Это ведет к росту температуры в зоне реакции и, соответственно, к увеличению скорости горения смеси в волне $S_{l,1}$, где $S_{l,1} > S_l$ («спутные» волны ФГГ).

Аналогично появление в системе «хорошо горючей» смеси (когда $S_l > u_g$) вызывает «инверсию» работы теплового рекуперативного цикла в волне, при котором также автоматически происходит снижение скорости горения данной смеси путем уменьшения температуры зоны реакции («встречный» режим распространения волны ФГГ).

Действительно, рассмотрим с этой точки зрения экспериментальные данные на рис. 4. Перепишем (20), выражая в явном виде связь скорости горения S_l с параметрами волны ФГГ:

$$S_l/u_g = 1 - \gamma(1 - \Delta T'_{ad}/\Delta T_{s,\max}), \quad (22)$$

где $\gamma = c_g\rho_g/c_s\rho_s \sim O(10^{-3})$ — малый параметр.

Будем использовать (22) для изучения отклика системы при «мгновенном» переключении смеси с ультрабедной на ультрабогатую (эквивалентную по калорийности). Варьируя (22) при условии $\Delta T'_{ad} = \text{const}$, получим

$$\delta T_{s,\max} = -\Delta T_{s,\max}^2 \delta S_l / \gamma \Delta T'_{ad} u_g. \quad (23)$$

При переходе от ультрабедных составов к ультрабоатым вследствие снижения генерации радикалов в последних (см. п. 1) скорость горения смеси уменьшается ($\delta S_l < 0$), т. е. в систему попадает относительно «плохо горящая смесь». При этом, как видно из (23), в системе

происходит модификация тепловой структуры, приводящая к росту максимальной температуры каркаса ($\delta T_{s,\max} > 0$). Последнее вызывает увеличение температуры газа $T_{g,\max}$ в зоне реакции, ускорение реакций разветвления цепей радикалов, что приводит к росту S_l и в итоге способствует стабильному горению ультрабогатой смеси в волне ФГГ. С учетом того, что $E/RT_{g,\max} \sim O(10)$ по (21), значения S_l с увеличением $T_{g,\max}$ нарастают довольно быстро:

$$\delta S_l/S_l = E\delta T_{g,\max}/RT_{g,\max}^2. \quad (24)$$

Таким образом, соотношения (23), (24) описывают отрицательную обратную связь в волне ФГГ, направленную на удержание стабильного горения, при переходе от ультрабедных составов к ультрабоатым. В эксперименте (см. рис. 4) при этом регистрируется характерное увеличение максимальной температуры каркаса $\delta T_{s,\max} \cong 300$ К и скорости распространения фронта горения волны $\delta u_w \equiv -\delta S_l \cong 2,6 \cdot 10^{-5}$ м/с (по данным для смесей с $\Phi = 0,37; 2,58$ при $G = 0,12$ кг/(м²·с), см. табл. 2).

Отсюда следует вывод, что избыток топлива в исходных реагентах (ввиду снижения генерации радикалов ОН, О и Н в результате повышенного ингибирования радикалов Н метаном в реакции $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$) приводит как к росту зоны предварительного подогрева, расширению зоны реакции и снижению тепловыделения (см. п. 1), так и к уменьшению массовой скорости горения смеси (росту u_w) и увеличению максимальной температуры каркаса в волне ФГГ.

Подход с точки зрения кинетических свойств состава позволяет по-новому интерпретировать и зависимость скорости распространения фронта волны от расхода газа.

Выясним, как меняется положение «стационарных» точек $u_w = 0$ зависимости $u_w(G)$ при увеличении расхода смеси в два раза (см. рис. 4, б). Как следует из (20), при этом выполняются соотношения $S_{l,1} = u_g$ и $\Delta T_{s,\max,1} = \Delta T'_{ad,1}$. При росте расхода скорость горения смеси $S_{l,2}$ в волне должна увеличиться настолько, чтобы стабилизировать пламя в возросшем потоке газа: $S_{l,2} = 2u_g$. Это возможно только в случае перехода к смесям с большей калорийностью (большим адиабатическим разогревом): $\Delta T'_{ad,2} > \Delta T'_{ad,1}$ (и, следовательно, $\Delta T_{s,\max,2} > \Delta T_{s,\max,1}$), что полностью со-

ответствует экспериментальным результатам на рис. 4,а. Данный факт наблюдается в эксперименте и как смещение точек $u_w = 0$ в сторону составов, более близких к стехиометрическому при увеличении расхода газа (см. рис. 4,б). Это очевидно для бедных смесей, в то время как для богатых составов вблизи положения $u_w = 0$ при $G = 0,24$ кг/(м²·с) соответствующие измерения не проводились (см. темные точки на рис. 4,б).

Рассмотрим поведение системы при увеличении расхода газа в случае «спутных» режимов распространения волны ФГГ. «Мгновенное» увеличение скорости потока газа в два раза, естественно, приводит к уменьшению левой части уравнения (22). Из правой же части (22) видно, что эта ситуация ввиду малости коэффициента γ должна вызвать очень быстрый рост максимальной температуры каркаса. Последнее, как отмечалось выше, вызывает быстрый рост массовой скорости горения смеси, и, таким образом, обе части соотношения (22) уравниваются в некотором новом состоянии параметров системы, для которого характерно $T_{s,\max,2} > T_{s,\max,1}$ (т. е. известная «сильная» зависимость $T_{s,\max}(G)$ для «спутных» режимов волны ФГГ [1]) и, как видно из (22), всегда $S_{l,2} < 2S_{l,1}$. Для скорости распространения фронта волны это означает увеличение u_w более чем в два раза, что согласуется с экспериментальными данными на рис. 4,б.

В заключение отметим, что полученные численные решения для $G = 0,12$ и $0,24$ кг/(м²·с) соответствуют «нормальной» динамической области, так как (в соответствии с классификацией, введенной в [23]) характеризуются малыми значениями критерия температурной гетерогенности $\varphi_1 = \Delta T_{s-g,i} / \Delta T'_{ad}$: $\varphi_1 = 0,17 \div 0,29$ при $G = 0,12$ кг/(м²·с) и $\varphi_1 = 0,31 \div 0,42$ для $G = 0,24$ кг/(м²·с). Здесь $\Delta T_{s-g,i} = T_{s,i} - T_{g,i}$. Более близким к стехиометрии составам соответствуют меньшие значения коэффициента φ_1 . В этой области параметров волна ФГГ характеризуется практическим совпадением профилей температур газа и каркаса в зоне предварительного подогрева, а также увеличением крутизны михельсоновского профиля и быстрым нарастанием максимальной температуры каркаса с ростом расхода газа [20, 23].

Можно показать [23], что в случае достаточно больших расходов газа ($G \geq 1$ кг/(м²·с)), когда выполняется условие $\varphi_1 \rightarrow 1$, макси-

мальная температура в волне практически не растет с увеличением расхода газа ($T_{s,\max}, T_{g,\max} \approx \text{const}$), а уровень генерации радикалов, необходимый для поддержания стабильного горения, достигается за счет увеличения длины зоны предварительного подогрева пропорционально расходу. Скорость горения и скорость распространения фронта также увеличиваются пропорционально расходу газа ($S_l \sim G, u_w \sim G$), чему соответствует специфический вид автомоделного решения для волны ФГГ [23].

Важно отметить, что вторая «стратегия» удержания системой стабильного горения в возросшем потоке газа, направленная на модификацию тепловой структуры волны в сторону сильного расширения зоны предварительного подогрева (без существенного изменения $T_{s,\max}$ и $T_{g,\max}$), гораздо менее эффективна в отличие от первой (осуществляемой посредством роста $T_{s,\max}$), поскольку скорость цепных реакций сильно зависит именно от максимальной температуры газа в волне. Данное обстоятельство, по-видимому, обуславливает повышенную склонность к срыву устойчивого горения (явление наклонной неустойчивости фронта [24]) именно «спутных» режимов волн ФГГ по мере увеличения расхода газа. Понятнее становится и экспериментальный факт [24] отсутствия такой неустойчивости фронта в случае «встречных» режимов распространения волн ФГГ, так как согласно рассмотренной выше точке зрения в этой ситуации смесь в системе характеризуется «повышенной горючестью».

Автор выражает искреннюю признательность А. В. Савельеву (University of Illinois at Chicago) за предоставленные экспериментальные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babkin V. S. Filtrational combustion of gases. Present state of affairs and prospects // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 335–344.
2. Hoffman J. G., Echigo R., Yoshida H., Tada S. Experimental study on combustion in a porous media with a reciprocating flow system // Combust. Flame. 1997. V. 111. P. 32–46.
3. Drayton M. K., Saveliev A. V., Kennedy L. A., et al. Superadiabatic partial oxidation of methane in reciprocal and counterflow porous burners // The 27th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. P. 1361–1367.
4. Hsu P. F., Matthews R. D. The necessity of using detailed kinetics in models for premixed

- combustion within porous media // *Combust. Flame*. 1993. V. 93. P. 457–466.
5. **Kennedy L. A., Binqe J. P., Drayton M. K., et al.** Chemical structures of filtration combustion waves in a porous media // *The 27th Symp. (Intern.) on Combustion. Work-in-Progress Posters*. Pittsburgh, PA, 1998. P. 403.
 6. **Henneke M. R., Ellzey J. L.** Modeling of filtration combustion waves in porous media // *Combust. Flame*. 1999. V. 117. P. 832–840.
 7. **Kennedy L. A., Binqe J. P., Saveliev A. V., et al.** Chemical structures of methane-air filtration combustion waves for fuel-lean and fuel rich conditions // *28th Intern. Symp. on Combustion: Abstracts*. Pittsburgh, PA, 2000. P. 26.
 8. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al.** GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
 9. **Zhdanok S. A., Kennedy L. A., Koester G.** Combustion wave in a diluted methane-air mixture under filtration in a packed bed // *Combust. Flame*. 1995. V. 100. P. 221–231.
 10. **Futko S. I., Shabunya S. I., Zhdanok S. A., Kennedy L. A.** Superadiabatic combustion wave in a diluted methane-air mixture under filtration in a packed bed // *26th (Intern.) Symp. on Combustion*. Pittsburgh, PA, 1997. P. 3377–3382.
 11. **Wakao N., Kaguei S., Funazkri T.** Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. Correlation of Nusselt numbers // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. P. 325–336.
 12. **Бабкин В. С., Дробышевич В. И., Лаевский Ю. М., Потытняков С. И.** Фильтрационное горение газов // *Физика горения и взрыва*. 1983. Т. 19, № 2. С. 17–26.
 13. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHENKIN-II. Sandia Report SAND89-8009B UC-706. Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1989.
 14. **Westbrook C. K., Dryer F. L.** Chemical kinetics and modeling of combustion processes // *18th (Intern.) Symp. on Combustion*. Pittsburgh, PA, 1981. P. 749–764.
 15. **Футько С. И.** Химическая структура волн фильтрационного горения газов в инертных пористых средах. Ч. 2. Ультраобогащённые метановоздушные составы. Минск, 2002. (Препр. / НАНБ. ИТМО, № 2).
 16. **Лаевский Ю. М., Бабкин В. С.** Фильтрационное горение газов // *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах*. Новосибирск: Наука, 1988. С. 118–120.
 17. **Футько С. И.** Химическая структура волн фильтрационного горения газов в инертных пористых средах. Ч. 1. Ультраобедненные метановоздушные составы. Минск, 2002. (Препр. / НАНБ. ИТМО, № 1).
 18. **Futko S. I., Saveliev A. V., Kennedy L. A., Zhdanok S. A.** Reaction path analysis of the structure of rich methane-air filtration combustion wave // *III Intern. School-seminar «Modern Problems of Combustion and its Applications»*: Contributed Papers. Minsk, Belarus, 1999.
 19. **Peters N., Williams F. A.** The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames // *Combust. Flame*. 1987. V. 68. P. 185–207.
 20. **Futko S. I., Zhdanok S. A.** Influence of mixture composition on high-temperature limits in filtration combustion wave: a parametric study // *Proc. Nonequilibrium Processes and their Applications / S. A. Zhdanok (Ed.)*. Minsk: Belarus Acad. of Sci., 2000. P. 114.
 21. **Гаврилюк В. В., Дмитренко Ю. М., Жданок С. А. и др.** Исследование процесса конверсии метана в водород в режиме одиночной волны фильтрационного горения // *IV Минский междунар. форум*. Минск, 2000. Т. 5. С. 43–49.
 22. **Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе М.**: Наука, 1980.
 23. **Futko S. I.** A theoretical study on upper temperatures limits attainable in filtration combustion wave // *28th Intern. Symp. on Combustion: WIP Abstracts*. Edinburg: The Combustion Inst., 2000. P. 407.
 24. **Минаев С. С., Потытняков С. И., Бабкин В. С.** О неустойчивости фронта пламени при фильтрационном горении газов // *Физика горения и взрыва*. 1994. Т. 30, № 3. С. 49–54.

*Поступила в редакцию 16/X 2001 г.,
в окончательном варианте — 24/VI 2002 г.*