

ласти, контролируемой диссипативным механизмом,  $T_{g*} \ll T_{ад}$  и приближается к  $T_v$ , а  $h_p$  и  $h_t$  близки по величине. Эти данные согласуются с аналитическими оценками [10]. Напомним, что диссипативный механизм уже рассматривался ранее при анализе стационарного конвективного горения [8]. Однако тогда не удалось определить место этого механизма в схеме реального конвективного горения.

Таким образом, в работе теоретически изучено изменение основных параметров волны конвективного горения ВВ насыпной плотности при возрастающем давлении в зависимости от времени и начальных свойств ВВ. Результаты исследования проясняют такие аспекты механизма конвективного горения и перехода горения в детонацию, как роль уплотнения ВВ в процессе распространения пламени, а также роль темпа возрастания давления и диссипативного разогрева газовой фазы в порах перед фронтом воспламенения.

*Поступила в редакцию 12/VI 1984*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев, В. К. Боболев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
2. W. G. Soper. Comb. Flame, 1973, 20, 157.
3. S. S. Gokhale, H. Krier. Prog. Energy Comb. Sci., 1982, 8, 1, 1.
4. R. R. Bernecker, H. W. Sandusky e. a. VII Symp. (Intern.) on Detonation. ONR, 1981.
5. В. А. Фотеев, А. И. Коротков и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 137.
6. K. K. Kuo, R. Vichnevetsky, M. Summerfield. AIAA J., 1973, 11, 4, 444.
7. P. S. Gough, F. L. Zwarts. AIAA J., 1979, 17, 1, 17.
8. Б. С. Ермолаев, Б. А. Хасанов и др. ФГВ, 1977, 13, 2, 169.
9. Р. И. Нигматуллин, П. Б. Вайнштейн, И. Ш. Ахатов. Отчет № 2668. Институт механики МГУ, 1982.
10. Б. С. Ермолаев, В. С. Посвянский и др. ФГВ, 1983, 19, 4, 52.
11. Б. А. Хасанов, А. А. Борисов и др.— В кн.: Детонация. Вып. II. Черноголовка, 1981.
12. Б. С. Ермолаев, В. С. Посвянский.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1980.
13. Т. П. Ивлева, К. Г. Шкадинский. Алгоритм построения подвижной, неравномерной, адаптирующейся к решению расчетной сетки. Препринт ОИХФ АН СССР, 1977.
14. Х. Карслоу, Д. Егер. Операционные методы в прикладной математике. М.: ИЛ, 1948.
15. А. И. Коротков, А. А. Сулимов и др. ФГВ, 1969, 5, 3, 315.

### ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ГОРЕНИИ МЕТАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

*В. Я. Басевич, С. М. Когарко*

*(Москва)*

Образование углеводородов в процессах горения и пути его предотвращения — предмет многочисленных исследований. Обычно считается, что образование углеводородов при горении (в частности, в двигателях внутреннего сгорания) связано с наличием объемов и щелей, где затруднено распространение пламени, с процессами адсорбции и десорбции топлива на поверхности стенок при сжатии (расширении), с гашением пламени вблизи холодных стенок [1]. Часто экспериментальное и расчетное моделирование этого процесса проводится для ламинарного пламени. Однако, как будет показано ниже, следует принимать во внимание еще одну возможную причину, связанную с турбулентностью.

Исследование превращения топлива в горении важно не только для практической экологии, но и для теории турбулентного горения, поскольку

ку отражает особенности протекания реакций в турбулентной среде. Моделирование турбулентного горения по методу [2] в случае водородно-воздушных смесей обнаружило, что в определенных условиях с увеличением среднеквадратичной пульсационной скорости сверхравновесные концентрации активных центров реакции — атомов кислорода, водорода и гидроксила — начинают снижаться. Эксперименты на метано-воздушных пламенах показали тенденцию к снижению наблюдаемой концентрации атомов O с ростом интенсивности турбулентности [3]. Одновременно уменьшается и выход окиси азота, которая получается при взаимодействии O с N<sub>2</sub> и в других реакциях с участием радикалов [4]. Выход окиси углерода, превращающейся в двуокись углерода в реакции с гидроксидом, наоборот, возрастает [3]. Это, по-видимому, связано с падением концентрации гидроксила. По этой же причине можно ожидать и возрастания концентрации водорода — промежуточного продукта при горении метана. В отношении углеводородов, образующихся при горении метана, было не очевидно, к чему приводит снижение концентрации активных центров с увеличением пульсационной скорости, поскольку их количественная кинетическая связь представляется довольно сложной.

Задача настоящей работы — экспериментальное наблюдение за поведением простейших углеводородов и водорода в турбулентном пламени гомогенных метано-воздушных смесей. Исследовалось также влияние добавки водорода, который начинает применяться как альтернативное топливо и для снижения токсичности продуктов горения [5].

### Методика

Опыты проводили на установке для исследования турбулентного пламени при пониженных давлениях [4]. Гомогенная топливовоздушная смесь поступала в камеру сгорания сечением 60 × 60 мм при длине 400 мм. Одна сторона камеры — это кварцевое окно размером 60 × 400 мм, специально уплотненное и открывающее вид на все пространство сгорания. Горение стабилизировалось пилотным водородным диффузионным пламенем с помощью горелки диаметром 6 мм, расположенной на оси потока (рис. 1). Для уменьшения влияния пилотного пламени на зону горения подачу водорода ограничивали 0,17—0,24% от общего расхода смеси. Стабилизация пламени в виде обратного конуса лучше с точки зрения уменьшения отвода тепла в стенки, чем стабилизация в виде прямого конуса. Анализ продуктов реакции, отбираемых с помощью охлаждаемого газоотборника, осуществляли хроматографически на пламенно-ионизационном детекторе и по теплопроводности. В качестве топлива применяли практически чистые метан и водород, а также технический метан, содержащий небольшие количества этана (до 2,2%), пропана (до 0,2%) и следы высших предельных углеводородов. Этилена и ацетилена в измеримых количествах не было. Одновременно оценивали концентрации атомарного кислорода [O] по его свечению  $I_{NO}$  в реакции с окисью азота при ее добавлении в зону горения. Величина  $I_{NO} \sim [O]$ . Детали методики и эксперимента см. в [3].

Параметры турбулентности набегающего потока измеряли термоанемометром: степень турбулентности (отношение среднеквадратичной пульсационной скорости к средней) составляла 2%, интегральный пространственный масштаб — 10—20 мм, интегральный временной масштаб — 0,01 с. Измерения проводили при продувке воздухом. При подаче горючих газов (метана и водорода) возможное изменение параметров незначительно,

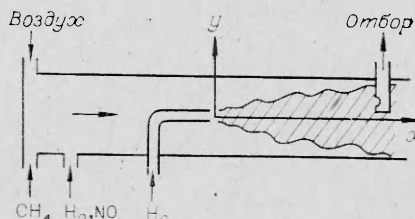


Рис. 1.

так как применялись весьма бедные смеси. Во всяком случае, при сохранении состава смеси несомненно увеличение интенсивности турбулентности с ростом средней скорости, что положено в основу работы.

### Результаты эксперимента

В опытах использовали смеси с начальным содержанием метана  $[\text{CH}_4]_0 = 5,5 \div 8,5\%$  при давлении 0,25 ата. В диапазоне скоростей набегающего потока  $U = 7,5 \div 30$  м/с среднеквадратичная пульсационная скорость возрастает от  $u = 15$  до 60 см/с, при этом числа Рейнольдса увеличиваются от 6000 до 24 000. При содержании метана  $>8,5\%$  возникали вибрации пламени, приводящие к периодическому срыву горения.

В первой серии опытов для разного положения газоотборника при вариации состава смеси и скорости потока проводился анализ продуктов реакции. Концентрация  $\text{CH}_4$  падает от некоторого значения у стенки камеры сгорания до небольшой величины на ее оси. Содержание этана, пропана и высших предельных углеводородов (при их наличии в качестве примеси в метане) также падает, хотя величина относительной концентрации (по отношению к доле метана в данной точке) в зоне пламени выше в 3—5 раз для  $\text{C}_2\text{H}_6$  и до 2 раз для  $\text{C}_3\text{H}_8$  (вследствие их образования из метана). Абсолютная концентрация образующихся при горении углеводородов — этана, пропана, более тяжелых углеводородов (при их отсутствии вначале в чистом метане), а также этилена и ацетилена — сначала возрастает, проходит через максимум, а затем падает. Аналогично поведение и концентрации водорода, образующегося в качестве промежуточного продукта. Отличие связано лишь с тем, что его некоторый начальный уровень являлся следствием применения системы стабилизации с помощью диффузионного пламени. Аналогичная картина наблюдается при изменении координаты  $x$  ( $y = \text{const}$ ). В точке максимума  $[\text{C}_2\text{H}_6] = 0,014\%$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_4] = 0,0023$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0,0014$ ,  $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0,001$  и  $[\text{H}_2] = 0,25\%$ .

При фиксированном положении газоотборника в конце камеры сгорания рост скорости потока приводит к увеличению количества углеводородов, но при одновременном возрастании доли несгоревшего метана. Это связано с тем, что с повышением  $U$  зона горения растягивается. Однако благодаря стабилизации в виде обратного конуса пламя достигало стенок только в конце камеры, т. е. в крайнем сечении, где отбирали пробы. Вследствие этого тепловые условия формирования пламени практически не зависели от скорости потока.

Непосредственный интерес представляет концентрация углеводородов  $[\text{C}_n\text{H}_m]$  при одной и той же концентрации метана (и соответственно полноте сгорания), но разной интенсивности турбулентности. Поэтому первично получаемые экспериментальные данные перестраивались для нахождения семейства функций  $[\text{C}_n\text{H}_m] = f([\text{CH}_4])$ , относящегося к определенному значению  $[\text{CH}_4]_0$  и разным скоростям потока  $U$ . Пользуясь такими данными, можно для любых фиксированных  $[\text{CH}_4]_0$  и  $[\text{CH}_4]$  построить зависимости  $[\text{C}_n\text{H}_m] = f(U)$ . Полученные таким образом функции на рис. 2 представлены в удобном для сравнения безразмерном виде. По оси ординат отложена средняя величина относительного изменения концентрации углеводорода

$$\overline{[\text{C}_n\text{H}_m]} = \sum_N \{([\text{C}_n\text{H}_m] - [\text{C}_n\text{H}_m]') / [\text{C}_n\text{H}_m]'\} / N, \quad (1)$$

где  $[\text{C}_n\text{H}_m]$  — измеренная концентрация углеводорода; штрих относится к минимальной скорости потока ( $U = 7,5$  м/с,  $u = 15$  см/с,  $[\text{C}_n\text{H}_m]' = 0$ );  $N$  — число измерений. На рис. 2 сведены все данные, полученные для  $[\text{CH}_4]_0 = 6,5; 7,0$  и  $7,5\%$ . Этим начальным концентрациям метана соответствуют значения полноты сгорания

$$\eta = 1 - [\text{CH}_4] / [\text{CH}_4]_0, \quad (2)$$

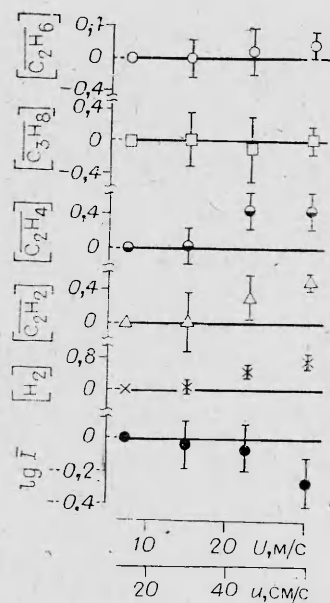


Рис. 2.

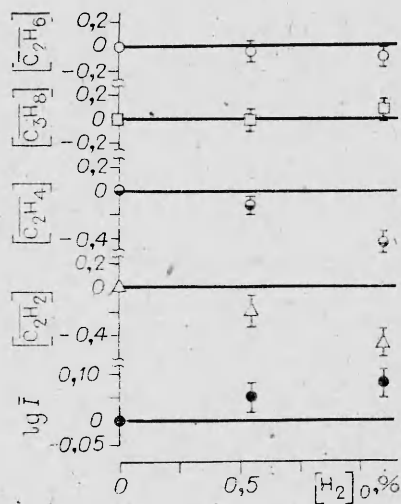


Рис. 3.

равные на оси камеры сгорания 0,74; 0,86 и 0,93. Данные, полученные при разных  $[\text{CH}_4]_0$ , в пределах ошибок опыта между собой не отличаются. Вертикальной чертой отмечена величина среднеквадратичного отклонения. Как видно из рис. 2,  $[\overline{\text{C}_2\text{H}_6}] \approx [\overline{\text{C}_3\text{H}_8}] \approx 0$ . Значения же  $[\overline{\text{C}_2\text{H}_4}]$  и  $[\overline{\text{C}_2\text{H}_2}]$  увеличиваются с ростом скорости, достигая 0,5, т. е. при  $U = 30$  м/с,  $u = 60$  см/с абсолютные концентрации возрастают в 1,5 раза по сравнению с  $U = 7,5$  м/с и  $u = 15$  см/с. Абсолютная концентрация водорода в этих же условиях также возрастает до 1,8 раза.

На рис. 2 представлено также соответствующее среднее безразмерное изменение логарифма интенсивности свечения, рассчитанное на основании экспериментальных данных [3] по формуле

$$\lg \bar{I} = \frac{\sum (\lg I - \lg I') / \lg I'}{N}, \quad (3)$$

где штрих относится к минимальной скорости. Видно уменьшение свечения с ростом скорости.

Во второй серии опытов к свежей смеси добавляли 0,55 и 1,1% водорода, а скорость потока поддерживали неизменной. При этом для сохранения постоянным коэффициента избытка воздуха снижали начальную концентрацию метана (1 часть водорода соответствует 1/4 части метана). Цель этих опытов — определение концентрации углеводородов при сдвиге и той же полноте сгорания метана, но различной добавке водорода. Первично полученные экспериментальные данные перестраивались для нахождения семейства функций  $[\text{C}_n\text{H}_m] = f([\text{CH}_4])$  при разной концентрации  $[\text{H}_2]$ , которые затем перестраивались для фиксированного значения  $[\text{CH}_4]$  в виде зависимостей  $[\text{C}_n\text{H}_m] = f([\text{H}_2])$ . Последние приводились к безразмерному виду (1), где штрих относился к случаю отсутствия добавки водорода ( $[\text{H}_2]_0 = 0$ ), для которого  $[\overline{\text{C}_n\text{H}_m}]' = 0$ .

На рис. 3 приводятся данные для  $[\text{CH}_4]_0 = 7,5\%$ ,  $U = 30$  м/с и  $u = 60$  см/с. Здесь величина среднеквадратичной ошибки меньше, чем на рис. 2, так как в этой серии опытов изменялась только концентрация добавляемого водорода, а скорость имела максимальное значение. Видно, что  $[\overline{\text{C}_2\text{H}_6}] \approx [\overline{\text{C}_3\text{H}_8}] \approx 0$ . Значения же  $[\overline{\text{C}_2\text{H}_4}]$  и  $[\overline{\text{C}_2\text{H}_2}]$  уменьшаются с ростом  $[\text{H}_2]_0$  до -0,5, т. е. при  $[\text{H}_2]_0 = 1,1\%$  абсолютные концентрации снижаются приблизительно наполовину по сравнению с  $[\text{H}_2]_0 = 0$ .

На рис. 3 представлены соответствующие величины безразмерного изменения логарифма интенсивности свечения при добавках окиси азота по методике [3] и рассчитанные по формуле (3) (здесь штрих относится к  $[H_2]_0 = 0$ ). Отметим, что факт возрастания интенсивности свечения с добавкой  $[H_2]_0$  можно наблюдать даже визуально, и фоторегистрации потребовались только для количественной обработки опытных данных.

### Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, эффект влияния степени турбулентности на выход продуктов носит качественный характер, но важен для понимания химических сдвигов, происходящих в турбулентном пламени, и имеет принципиальное значение.

Из факта увеличения концентрации этилена и ацетилена, наблюдаемого одновременно со снижением концентрации атомарного кислорода по мере роста среднеквадратичной пульсационной скорости, можно сделать заключение о вероятном влиянии спада концентрации активных центров (O, H и OH) на величину концентрации непредельных углеводородов. Такое же действие спада на водород и отсутствие его — на предельные углеводороды. Влияние добавок  $[H_2]_0$ , обратное по отношению к воздействию пульсационной скорости, подтверждает такое заключение. В общем можно предположить, что скорость образования  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$  имеет порядок по концентрации активных центров меньший, чем скорость их расходования, и одинаковые порядки в случае  $C_2H_6$  и  $C_3H_8$ . Провести строгие кинетические расчеты для турбулентной среды, которые бы дали количественные оценки, в настоящее время нельзя, так как это требует больших затрат машинного времени. Однако достаточно просто рассчитать кинетику без учета диффузии и турбулентности, что имеет смысл приближенного полуколичественного моделирования наблюдаемого явления.

Это сделано на основе ранее опубликованного кинетического механизма окисления углеводородов  $C_1 - C_2$  [6], в котором уточнены некоторые константы скоростей и дополнительно введены все недостающие обратные процессы. Указанные уточнения не имели принципиального значения, а потребовались только в связи с появлением после работы [6] новых экспериментальных данных по константам скоростей реакций. Никакого варьирования констант для описания наблюдаемого эффекта не проводилось. Поскольку убыль концентрации активных центров в таких расчетах нельзя моделировать, рассматривалось только влияние добавок водорода, которое обратно влиянию пульсационной скорости. Начальные составы горючей смеси соответствовали настоящим экспериментальным условиям, а температура принималась равной адиабатической температуре горения.

Как показали расчеты для  $[CH_4]_0 = 7,5\%$ , полноте сгорания по метану  $\eta = 0,93$  соответствуют следующие концентрации атомов кислорода и количество образовавшихся продуктов (в %):

$[H_2]_0$	[O]	$[C_2H_6]$	$[C_2H_4]$	$[C_2H_2]$
0	0,51	0,004	0,0046	0,0018
0,55	0,56	0,007	0,00095	0,00036
1,1	0,76	0,0093	0,0006	0,00024

Таким образом, расчеты дают более резкую, но ту же качественную картину, что и эксперимент: с увеличением добавки водорода [O] растет и при изменении  $[C_2H_6]$  в 2,3 раза наблюдается снижение  $[C_2H_4]$  и  $[C_2H_2]$  в 7,5 раза.

По-видимому, можно считать, что понижение концентрации активных центров, как следствие роста интенсивности турбулентности, приводит к увеличению выхода непредельных углеводородов. Добавки водорода препятствуют снижению концентрации активных центров и уменьшают выход непредельных углеводородов.

Подводя итог настоящих и проведенных ранее экспериментов, можно прийти к заключению, что по мере увеличения интенсивности турбулентности концентрация активных центров в турбулентном углеводородно-воздушном пламени падает, что выражается в уменьшении выхода окиси азота и росте концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{H}_2$ . Отметим, что  $\text{C}_2\text{H}_4$  и особенно  $\text{C}_2\text{H}_2$  являются весьма вероятными промежуточными продуктами в процессе выделения сажи и образования таких вредных продуктов, как полициклические ароматические углеводороды. По-видимому, поэтому добавки водорода находят применение для их снижения.

В заключение можно сделать следующее практическое замечание. Известно, что рост интенсивности турбулентности бывает полезен для увеличения скорости пламени. Целесообразно, однако, повышать турбулентность только до такого предела, чтобы она обеспечивала необходимое увеличение скорости распространения пламени, но не повышала бы заметным образом образование непредельных углеводородов.

Поступила в редакцию 6/VII 1984,  
после доработки — 17/X 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Lorusso, E. W. Kaiser, G. A. Lavoie. Comb. Sci. Techn., 1983, 33, 75.
2. В. Я. Басевич, В. П. Володин, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1980, 16, 4, 7.
3. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, А. Шахбазян. Хим. физ., 1985, 4, 1.
4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. Ю. Пашков. Хим. физ., 1982, 1, 11, 15.
5. П. М. Канило. Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. Киев: Наукова думка, 1982.
6. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, 8, 1728.

### ГОРЕНИЕ ГАЗА В СОСУДЕ С ВЫСОКОПОРИСТОЙ ИНЕРТНОЙ СРЕДОЙ

В. С. Бабкин, В. А. Бунев, А. А. Коржавин, А. С. Клименко,  
В. И. Зубков, В. М. Григорьев  
(Новосибирск, Москва)

В работах [1, 2] показано, что горение газовой смеси, заполняющей пористую среду, обладает специфическими особенностями. Одна из них — квазистационарность распространения волны горения: фронт не ускоряется и не замедляется как при постоянном давлении и отсутствии движения газа перед фронтом пламени, так и в закрытом сосуде, при движении свежей смеси. Скорость пламени может в 40—50 раз превышать нормальную скорость при тех же условиях. Несмотря на это, процесс, имеющий турбулентный характер, протекает в режиме, когда выполняется условие  $t_r \gg t_{\text{охл}}$ , где  $t_r$ ,  $t_{\text{охл}}$  — времена процесса и охлаждения продуктов горения. Вследствие интенсивного межфазного теплообмена и конденсации паров воды в замкнутой системе понижается давление, что вызывает встречный фильтрационный поток свежего газа, который, в свою очередь, оказывает влияние на горение во фронте пламени.

Во взаимодействии тепловых, кинетических и газодинамических факторов важное значение должны иметь структура пористой среды и ее теплофизические свойства. Этот вопрос пока не освещен в литературе, и не ясно, в какой степени закономерности распространения пламени, полученные в [1, 2], являются общими для различных пористых сред. В связи с этим в данной работе исследовались основные свойства процесса горения газа в пористой среде, существенно отличающейся по своим характеристикам (пористость и теплоемкость) от среды, образованной засыпками шариками диаметром 3,2 и 6 мм [1, 2].