

экспериментальных данных величина k_{19} падает с ростом давления. Неучтенные кинетические схемы рассмотренного типа могут быть причиной неудовлетворительной экстраполяции в область высоких давлений кинетических механизмов, полученных для области низких давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Фомин В.М. Кинетический механизм реакции NH_2 с O_2 в пламенах, содержащих элементы О, Н, N. I. Кинетические параметры реакции $\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{OH}$ // ФГВ. — 1994. — 30, № 1. — С. 60—65.
2. Fujii N., Mijama H., Koshi M., Asaba T. Kinetics of ammonia oxidation in shock waves // 18th Symp. (Int.) of Combustion. The Combustion Institute. — Pittsburgh, 1981. — P. 873—882.
3. Bian J., Vandoooren J., Van Tiggelen P.J. Experimental study of the structure of A.N. ammonia-oxygen flame // 21st Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute. — Pittsburgh, 1986. — P. 953—963.
4. Ермолин Н.Е., Фомин В.М. К численному исследованию газодинамики сверхзвукового течения в канале при наличии неравновесных процессов // ФГВ. — 1980. — 16, № 3. — С. 47—54.
5. Salimian S., Hanson R.K., Kruger C.H. Ammonia oxidation in shock-heated $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O-Ar}$ Mixtures // Combust. Flame. — 1984. — 56, P. 83—95.
6. Miller J.A., Bowman C.T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Progress in Energy and Combustion Science. — 1989. — 15. — P. 287—338.
7. Bozzelli J.W., Dean A.M. Energized Complex Quantum Rice-Ramsperger-Kassel Analysis in reactions of NH_2 with HO_2 , O_2 and O atoms // J. Phys. Chem. — 1989. — 93, N 3. — P. 1058—1065.
8. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г. и др. Расчет кинетики и установление механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // ФГВ. — 1982. — 18, № 2. — С. 61—70.
9. Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J. Kinetics Modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactor // Combust. Flame. — 1986. — 65, N 2. — P. 177—202.
10. Hatch R.L. Chemical kinetics combustion model of the NG/Binder System // 23rd JANNAF Combustion Meeting. CPIA Pub., 457. — 1986. — 1. — P. 157—165.
11. Duxbury J., Pratt N.H. A shock tube study of NO kinetics in the presence of H_2 and fuel-N // 15th Symp. (Int.) Combustion. The Combustion Institute. — Pittsburgh. — 1974. — P. 843—855.
12. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Куйбида Л.В. и др. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // ФГВ. — 1986. — 22, № 5. — С. 54—64.
13. Mark A Kinball-Line, Hamson R.K. Combustion-Driven flow reactor studies of thermal DeNO_x reaction kinetics // Combust. Flame. — 1986. — 64, N 3. — P. 337—351.
14. Dransfeld P., Hack W., Kurzke H. et al. Direct studies of elementary reactions of NH_2 -radicals in the gas phase // 20th Symp. (Int.) on Combustion. The Comb. Inst. — Pittsburgh, 1984. — P. 655—663.
15. Edwards T. Spectroscopy of propellant-related flames // Final Report for the period January 1989 to Mai 1990. AL-TR-90-033. — CA, 1990.
16. Thorne L.R., Melius Carl F. The structure of Hydrogen — Cyanide — Nitrogen Dioxide premixed flames // 26th JANNAF Combustion Meeting. October, 1989. — P. 10.
17. Пичхидзе С.Я. Частное сообщение.

630090, г. Новосибирск,
ИТПМ СО РАН

Поступила в редакцию 28/V 1992,
после доработки — 9/VI 1993

УДК 536.46

С.С. Минаев, С.И. Потытняков, В.С. Бабкин

О НЕУСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА ПЛАМЕНИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ГАЗОВ

Теоретически и экспериментально исследуется проблема устойчивости фронта газового пламени при фильтрационном горении газов. В рамках гидродинамической модели получен приближенный критерий неустойчивости первоначально плоского фронта волны горения. Показано, что неустойчивость фронта может не проявляться, если поперечный размер системы будет меньше критического. Значение этого параметра увеличивается с ростом скорости фильтрации газа, при этом встречное движение волны более устойчиво, чем спутное, что качественно согласуется с экспериментом.

© С.С. Минаев, С.И. Потытняков, В.С. Бабкин, 1994.

Исследования фильтрационного горения газов (ФГГ) показали [1—3], что в режиме низких скоростей распространение волны фильтрационного горения газов при встречном движении устойчиво, при спутном — неустойчиво. Особенность проблемы неустойчивости волн ФГГ состоит в том, что с деформацией фронта связаны не только аэродинамика газовых потоков, но и существенным образом скорость волны, скорость химического превращения и структурные характеристики волн. В практических системах возникновение неустойчивости — негативный фактор, влияющий на стабильность процессов, основанных на принципах ФГГ. Цель настоящей работы — теоретическое и экспериментальное исследование некоторых закономерностей неустойчивости фронта при фильтрационном горении газов.

Эксперимент

В качестве реактора использовалась кварцевая трубка длиной 500 и диаметром 40 мм. Трубка заполнялась зернистым карборундом (SiC) фракции 2,0—2,5 мм. В опытах использовались пропановоздушные гомогенные смеси, заранее приготовленные по парциальным давлениям в смесителе. Температуру пористой среды (насадки) измеряли вольфрам-ренийевым (ВР 5/20) термопарами. Показания термопар регистрировались самописцем с большим входным сопротивлением (≈ 1 МОм). Для измерения температуры пористой среды использовалась экспериментальная методика [2], в соответствии с которой термопара располагалась внутри капилляра, закрепленного перпендикулярно оси реактора, что позволяло легко менять вышедшие из строя термопары. Для формирования волны горения в спутном режиме выбран следующий способ. В нижнюю часть реактора насыпался слой катализатора высотой 3—4 см, используемого для окисления углеводородных топлив, — хромит меди (CuCr_2O_4), нанесенный на гранулы из окиси алюминия размером 1,0—1,6 мм.

Волна возбуждалась с помощью кольцевой электропечи, которая разогревала слой катализатора до температуры зажигания (600—650 К). После прогрева печь отключалась, и к нижнему концу реактора подводилась холодная (с температурой окружающей среды) горючая газовая смесь. Через некоторое время после подачи смеси в слое формировалась волна фильтрационного горения, распространявшаяся в спутном режиме.

Визуальные наблюдения показывают, что распространение волны ФГГ в спутном режиме носит неустойчивый характер, который проявляется в искривлении фронта волны горения по мере его перемещения по реактору. Наиболее часто встречающийся вид неустойчивости — отклонение плоскости фронта от плоскости, перпендикулярной направлению потока исследуемой смеси (рис. 1). При этом форма фронта из круговой (рис. 2, б) постепенно трансформируется в эллиптическую (рис. 2, а). При значительных углах

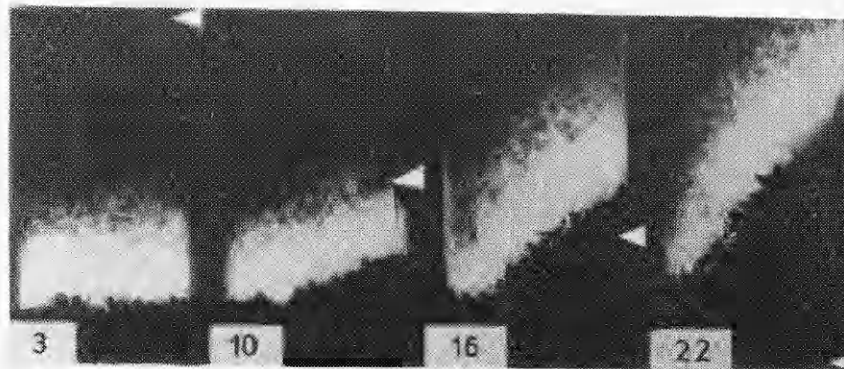


Рис. 1. Динамика фронта волны фильтрационного горения смеси, 2,3 % пропана с воздухом в спутном режиме. Стрелкой отмечена реперная пространственная точка, цифры — время от начала движения волны (мин), $V_{\phi} = 2,5$ м/с.

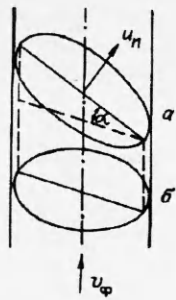


Рис. 2. Схематическое изображение динамики фронта волны фильтрационного горения газов в спутном режиме.

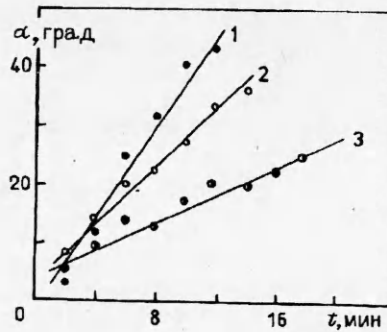


Рис. 3. Зависимость $\alpha(t)$. Смесь 2,3 % пропана с воздухом.
 V_{ϕ} м/с: 1 - 2,5, 2 - 2,0, 3 - 1,5.

наклона фронта ($40-50^\circ$) заметна разница в светимости разных его участков: большая светимость соответствует участкам, движущимся с большой скоростью. В дальнейшем происходит образование разрывов во фронте волны горения. В ряде случаев имеет место развитие другого типа неустойчивости — нарушается плоская форма фронта, образуются вогнутости (выпуклости). Этот вид неустойчивости также носит нарастающий характер, приводящий со временем к образованию разрывов во фронте.

В работе исследовалась динамика наклона пламени $\alpha(t)$ при различных скоростях фильтрации V_{ϕ} и составах горючих смесей. Установлено, что увеличение скорости фильтрации смеси приводит к росту скорости развития неустойчивости фронта волны горения (рис. 3). Так, для смеси 2,3 % пропана с воздухом и скорости фильтрации 2,5 м/с развитие неустойчивости фронта до одинакового значения α происходит примерно в два раза быстрее, чем при $V_{\phi} = 1,5$ м/с. В обедненных смесях неустойчивость развивается быстрее (рис. 4). Из физических соображений можно ожидать, что деформация фронта пламени вызовет изменение всех остальных характеристик волны горения, включая равновесную температуру. Для выяснения этого вопроса измерялась равновесная температура в трех точках реактора, расположенных на оси трубки на расстояниях 50—60 мм между термопарами. Опыты показали, что по мере распространения волны и увеличения наклона фронта равновесная температура уменьшается.

На рис. 5 представлена зависимость разности показаний термопар, отнесенной к максимальному значению показания первой термопары $\theta = (T_1 - T_2)/T_1$. Физический смысл полученных результатов очевиден: увеличение площади поверхности пламени означает уменьшение средней нормальной составляющей скорости фильтрации, а следовательно, согласно теории ФГГ [3], и равновесной температуры горения. В принципе должен существовать предельный угол наклона α^* , при котором прекращается

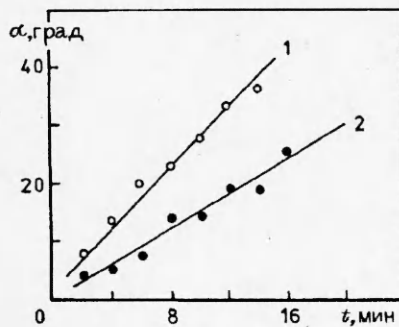


Рис. 4. Зависимость $\alpha(t)$ для составов 2,3 % (1) и 2,8 % (2) пропана с воздухом при $V_{\phi} = 2$ м/с.

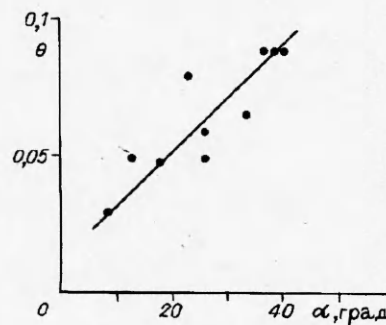


Рис. 5. Зависимость $\theta(\alpha)$. Смесь 2,3 % пропана с воздухом; $V_{\phi} = 1,5-3,0$ м/с.

горение. Эксперимент, однако, свидетельствует, что горение прекращается не по всему фронту пламени одновременно, а локально, как правило, на отстающих участках фронта. Это происходит, по-видимому, из-за неравномерного распределения газового потока по сечению реактора в результате взаимодействия пламени с потоком.

Математическая модель процесса неустойчивости фронта волны

Исследуются гидродинамические аспекты неустойчивости фронта волны горения в инертной пористой среде, который представляется в данном случае как поверхность разрыва между газами с разной плотностью. Скорость распространения такого фронта пламени вдоль нормали к своей поверхности учитывается из решения тепловой задачи плоской волны либо может быть учтена из экспериментальной зависимости скорости фронта пламени от скорости фильтрационного потока [1]. Представление пламени в виде поверхности гидродинамического разрыва накладывает очевидные ограничения на применимость этой теории, правомерность результатов которой справедлива лишь для длинноволновых возмущений, т.е. таких, масштаб которых больше тепловой толщины волны горения. В работе не учитывается и обмен импульса потока газа с пористой средой, что создает дополнительное физическое ограничение на применимость этой теории для крупномасштабных искривлений. Тем не менее проведенные оценки и экспериментальные наблюдения показали, что для достаточно большого диапазона длин возмущений такой подход оправдан.

Рассматриваемая задача аналогична задаче о гидродинамической неустойчивости плоского фронта гомогенного пламени, решенной Л.Д. Ландау [4]. Отличие заключается в том, что при распространении пламени в пористой среде появляется зависимость скорости распространения волны горения u_n от скорости фильтрации газа V_ϕ . Имеется простое качественное объяснение механизма неустойчивости. Известно [4], что перед участками искривленного фронта пламени, выпуклыми в сторону свежей смеси, скорость потока свежего газа уменьшается (перед вогнутыми увеличивается). Зависимость $u_n(V_\phi)$ имеет U-образный вид (рис. 6). Тогда, если локальная скорость распространения выпуклых участков фронта горения уменьшается с уменьшением скорости фильтрации, т.е. $du_n/dV_\phi = \delta > 0$, то такие участки будут отставать, по сравнению с плоскими. И наоборот, при сохранении условия $\delta > 0$ локальная скорость распространения вогнутых участков фронта будет выше, чем плоских. Таким образом, при $\delta > 0$ можно ожидать, что первоначальные искривления фронта увеличатся со временем, т.е. плоский фронт неустойчив. Аналогичные соображения при $\delta < 0$ приводят к выводу об устойчивости фронта.

Рассмотрим более подробно устойчивость плоского фронта волны горения, распространяющейся в стационарном потоке свежего газа. Течение газа, возникающее в результате случайных возмущений вблизи фронта по обоим сторонам, подчиняется уравнениям Эйлера:

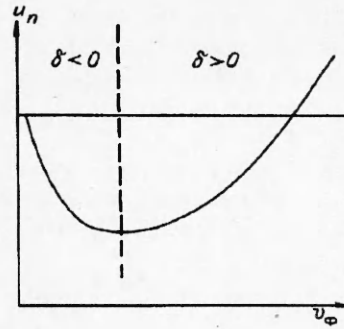
в области свежего газа

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_1}{\partial t} + (V_\phi - u_n) \frac{\partial v_1}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial p_1}{\partial z}, \\ \frac{\partial u_1}{\partial t} + (V_\phi - u_n) \frac{\partial u_1}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial p_1}{\partial x}, \quad \frac{\partial v_1}{\partial z} + \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

в области продуктов сгорания

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_2}{\partial t} + E(V_\phi - u_n) \frac{\partial v_2}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho_2} \frac{\partial p_2}{\partial z}, \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} + E(V_\phi - u_n) \frac{\partial u_2}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho_2} \frac{\partial p_2}{\partial x}, \quad \frac{\partial v_2}{\partial z} + \frac{\partial u_2}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Рис. 6. Области устойчивого и неустойчивого распространения волны фильтрационного горения газов.



Эти уравнения записаны в системе координат, связанной с фронтом пламени, а невозмущенный плоский фронт ($z = 0$) разделяет свежую смесь ($z < 0$) и продукты горения ($z > 0$). Здесь u, v — возмущения скорости свежего газа (индекс 1) и продуктов горения (индекс 2); p — возмущения давления; $E = \rho_1/\rho_2$ — коэффициент расширения газа. Уравнения (1), (2) дополняются граничными условиями на поверхности фронта $z = f(x, t)$, которые имеют в линейном случае следующий вид:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_2, E \left(\frac{\partial f}{\partial t} - v_1 \right) = \frac{\partial f}{\partial t} - v_2, \\ u_1 + (V_\phi - u_n) \frac{\partial f}{\partial x} &= u_2 + E(V_\phi - u_n) \frac{\partial f}{\partial x}, \\ \frac{\partial f}{\partial t} &= u_n(V_\phi + v_1) - u_n(V_\phi) = (\partial u_n / \partial V_\phi) v_1 = \delta v_1. \end{aligned} \quad (3)$$

Отличие от теории Ландау заключается в последнем граничном условии, а переход к ней может быть осуществлен, если считать, что $\delta = 1$, $\bar{v}_\pm = -S_{w0}$, $u_n = 0$ (в системе, связанной с фронтом, S_{w0} — нормальная скорость распространения пламени). Решая по отдельности уравнения (1) и (2), следуя работе [4], для возмущений вида $\exp(\omega t + ikx)$ запишем получившиеся выражения скорости и давления:

$$\begin{aligned} p_{12} &= A \exp(\pm |k|z + \omega t + ikx), \\ v_1 &= \frac{-|k|A \exp(|k|z + \omega t + ikx)}{\rho_1(\omega + |k|V_\phi)}, \quad u_1 = \frac{-ikA \exp(|k|z + \omega t + ikx)}{\rho_1(\omega + |k|V_\phi)}, \\ v_2 &= B \exp\left(-\frac{\omega z}{EV_\phi} + \omega t + ikx\right) + \frac{|k|A \exp(-|k|z + \omega t + ikx)}{\rho_2(\omega + |k|EV_\phi)}, \\ u_2 &= C \exp\left(-\frac{\omega z}{EV_\phi} + \omega t + ikx\right) - \frac{ikA \exp(-|k|z + \omega t + ikx)}{\rho_2(\omega + |k|EV_\phi)}. \end{aligned}$$

В этих выражениях дополнительно используется условие $u_n \ll V_\phi$. Записывая форму возмущенного пламени в виде $f = D \exp(\omega t + ikx)$ из граничных условий (3), где, исключая коэффициенты A, B, C и D , определим зависимость $\omega(k)$, тем самым завершая исследование линейной устойчивости:

$$\omega = -\frac{EV_\phi |k|}{(2E - \delta(E - 1))} \left(1 \pm \sqrt{1 + 2\delta(E - 1) - \delta^2(E - 1)^2/E} \right).$$

Один из корней со знаком минус отвечает неустойчивому решению, в этом случае $\omega > 0$. При $\delta = 1$ это выражение совпадает с результатом, полученным в теории гидродинамической неустойчивости [4]. Из результатов экспериментальной работы [1] следует оценка $\delta \ll 1$, что позволяет упростить полученное выражение для инкремента скорости роста возмущений: $\omega = \delta(E - 1)|k|V_\phi/2E$.

Видно, что если $\delta < 0$, то и $\omega < 0$, что подтверждает результат, полученный из качественных соображений. Случай $\delta = 0$ соответствует нейтральной устойчивости. Для диапазона скоростей фильтрации, отвечающего $\delta > 0$, пламя неустойчиво.

Как указывалось, для возмущений, длина волны которых сравнима с тепловой шириной волны горения, полученный результат неприменим.

Чтобы учесть влияние таких возмущений на скорость распространения пламени, необходимо отдельно решить задачу о тепловой неустойчивости фронта волны горения. Ограничиваясь оценками, предположим, что скорость фронта зависит от кривизны его поверхности: $u_n = u_n^0 \left(1 + \mu \frac{\partial f^2}{\partial x^2}\right)$, причем знак константы при второй производной положительный. Если решать задачу с использованием этого соотношения, то следует изменить последнее граничное условие на фронте пламени, которое приобретет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = v_1 \partial u_n / \partial V_\phi + u_n^0 \mu \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}.$$

Решение системы уравнений в этом случае также не представляет трудностей, однако зависимость скорости роста возмущений оказывается более сложной:

$$\lambda^2 + \lambda \left(\frac{2}{2E - \delta(E - 1)} + \frac{\mu u_n^0 |k|}{V_\phi E} \right) + \frac{2\mu u_n^0 |k| - \delta(E - 1)V_\phi}{(2E - \delta(E - 1))E V_\phi} = 0, \quad \lambda = \omega / E |k| V_\phi.$$

Такая зависимость инкремента от волнового вектора приводит к тому, что коротковолновые возмущения с длиной волны $k > \delta(E - 1)V_\phi / 2\mu u_n^0$ являются затухающими. Существует также длина волны возмущения, растущего с наибольшей скоростью. Неустойчивость может проявляться в системах, характерный размер которых больше, чем $L_c > 2\mu u_n^0 / \delta(E - 1)V_\phi$. Видно, что вблизи точки максимума зависимости $u_n(V_\phi)$ ($\delta \rightarrow 0$) неустойчивость реально может не наблюдаться, так как $L_c \rightarrow \infty$. Конечно, зависимость скорости волны горения от кривизны феноменологическая; однако, следуя этому предположению, можно сделать вывод, что неустойчивость фронта может не проявляться, если размер системы будет меньше критического L_c .

Авторы выражают искреннюю благодарность фонду Дж. Сороса и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18505) за оказанную финансовую поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин В.С., Дробышев В.И. и др. Фильтрационное горение газов // ФГВ. — 1983. — 19, № 2, — С. 17—26.
2. Потытняков С.И., Бабкин В.С. и др. Исследования тепловой структуры волны фильтрационного горения газов // Там же. — 1985. — 21, № 2. — С. 19—25.
3. Лаевский Ю.М., Бабкин В.С. и др. К теории фильтрационного горения газов // Там же. — 1984. — 20, № 6. — С. 3—13.
4. Ландау Л.Д. К теории медленного горения // ЖЭТФ. — 1944. — 14, № 6.

630090, г. Новосибирск,
ИХКиГ СО РАН

Поступила в редакцию
27/VII 1993

УДК 536.46+678.011

Г.Н. Исаков

МАКРОКИНЕТИКА ТЕРМО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНОПЛАСТИКА ПРИ НАГРЕВЕ В ПОТОКЕ ГАЗА

Экспериментально изучены закономерности термохимического разрушения органоластика в потоке высокотемпературного газа (азот, воздух). В помощь предложенных ранее методик определены энергии активации, предэкспоненты, тепловые эффекты, порядки твердофазной и гетерогенной реакций окисления.

© Г.Н. Исаков, 1994.