



Отделение энергетики, машиностроения,  
механики и процессов управления

**А.И. Леонтьев, Б.В. Кичатов, А.М. Коршунов**

# **Горение вспененных эмульсий**

*Монография*

Москва 2017

УДК 620.9  
ББК 24.54  
Л27

В монографии рассматриваются вопросы горения вспененных эмульсий. Горючая вспененная эмульсия представляет собой многофазную систему, состоящую из пузырей кислорода, диспергированных в эмульсии. В книге анализируются различные режимы горения и методы управления скоростью распространения пламени во вспененной эмульсии на основе подробного освещения экспериментальных результатов, полученных авторским коллективом.

Книга может быть полезна студентам, аспирантам, научным сотрудникам, а также инженерам, занимающимся решением проблем энергетики и экологии.

## Введение

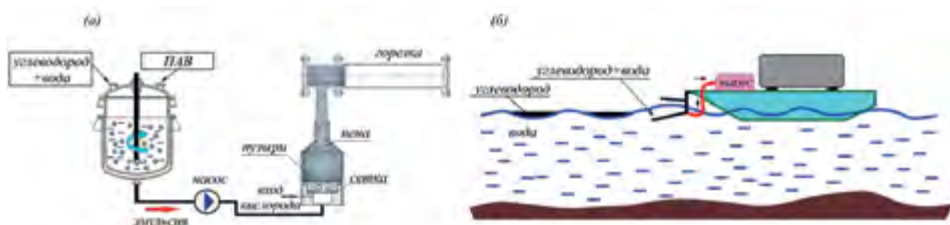
Вспененная эмульсия представляет собой пену, состоящую из газовых пузырей, диспергированных в эмульсии [1]. Подобные многофазные системы нашли свое широкое применение в нашей повседневной жизни, чем и обеспечили к себе активный исследовательский интерес [2,3]. Новая область применения вспененной эмульсии в качестве горючей системы была предложена в работах [4-9]. Согласно разработанной в них [4-9] концепции горючая вспененная эмульсия состоит из пузырей кислорода и капель углеводорода, диспергированных в водном растворе стабилизатора.

Пузырьковые газожидкостные системы условно можно разделить на два класса – это пузырьковые жидкости, объемное содержание газа в которых не превышает 10%, и пены. Если возможность применения в качестве топлива пузырьковых жидкостей сейчас активно развивается, например, при разработке технологии диспергирования водородных нанопузырей в бензине [10,11], то пены традиционно воспринимаются как ингибиторы горения [12]. Тем не менее вспененные эмульсии обладают значительным потенциалом для их использования в качестве топлива, тем более, что при их производстве можно использовать водонасыщенные углеводороды, минуя стадию их очистки. При этом процедура получения вспененной эмульсии в промышленных условиях может быть достаточно простой. На первой стадии получают эмульсию углеводород–вода путем перемешивания водного раствора стабилизатора с углеводородом, а на второй стадии эмульсия подвергается операции вспенивания за счет диспергирования в ней кислорода (или воздуха) (рис. В.1). Путем регулирования кратности пены (кратность пены – это отношение объема пены к объему жидкости, содержащейся в пене) можно существенно изменять свойства горючей пены в весьма широком диапазоне.

Наибольший интерес к исследованию подобных горючих систем обусловлен тем, что вспененные эмульсии обладают рядом уникальных свойств. Например, вспененная эмульсия, которая содержит 95 мас.% воды, все еще способна поддерживать горение, что делает ее весьма перспективным видом топлива [4]. Вспененные эмульсии с микроскопическим размером газовых пузырей могут быть использованы в качестве топлива в микроэнергетических устройствах. Одной из актуальных проблем, возникающих при создании таких приборов, является выбор конструкционных материалов, которые могли бы противостоять высоким температурам продуктов горения и быть достаточно технологичными. Достоинством вспененных эмульсий является то, что при их горении образуются капли воды, которые могут охлаждать стенки камеры сгорания и тем самым предотвращать их перегрев. Поэтому при использовании подобного вида топлива возможный выбор конструкционных материалов может быть значительно расширен. При этом так же не требуется создавать сложные устройства для распыла

жидкого топлива. Существенным недостатком пен является присущая им нестабильность, обусловленная избыточной поверхностной энергией. В связи с этим вспененные эмульсии в качестве топлива нужно использовать в течение короткого промежутка времени, сразу после их получения.

Результаты, представленные в настоящей монографии, могут быть так же использованы при решении ряда экологических проблем. Например, после сбора с поверхности воды разлитых нефтепродуктов с поверхности воды (рис. В.1 б) возникает задача утилизации смеси вода–углеводород. Для этой цели может быть использована установка, предназначенная для получения и сжигания вспененной эмульсии (рис. В.1 а).



**Рис. В.1.** (а) Принципиальная схема установки для непрерывного процесса получения и сжигания вспененной эмульсии; (б) схема сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности воды.

В настоящей книге рассматриваются вопросы горения вспененных эмульсий. Большая часть результатов, представленных в настоящей монографии, получена авторами в ОИВТ РАН.

Книга состоит из шести глав. В первой главе рассматриваются основные понятия, связанные со структурой и методами изготовления горючей вспененной эмульсии. Во второй анализируются механизмы горения вспененной эмульсии при реализации различных режимов. В третьей представлены результаты экспериментального исследования процессов горения вспененных эмульсий с высоким содержанием воды. В четвертой рассматриваются различные методы регулирования скорости распространения пламени во вспененной эмульсии. Пятая глава посвящена анализу влияния методов эмульсификации на горение вспененной эмульсии. В шестой главе рассматриваются вопросы горения вспененной эмульсии, в состав которой входят частицы древесного угля.

## Глава 1

# Основные понятия о горючей вспененной эмульсии

## 1.1. Структура горючей вспененной эмульсии

Под горючей вспененной эмульсией понимается следующая многофазная система: пузыри кислорода разделены тонкими пленками жидкости (рис. 1.1 а). Основная масса жидкой фазы в такой системе сосредоточена в каналах Плато пены, при этом объемное содержание жидкой фазы в пене, как правило, не превышает 5% (сухая пена). Жидкая фаза представляет собой макроэмульсию – водный раствор стабилизатора, с распределенными в нем каплями углеводорода (рис. 1.1 б).

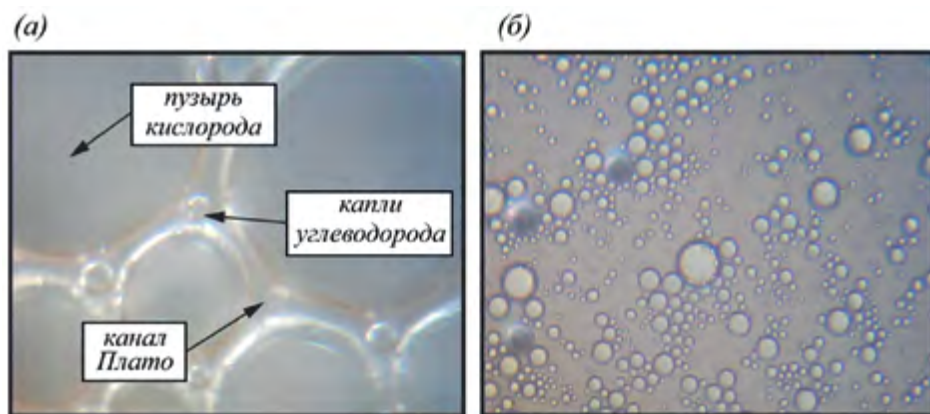


Рис. 1.1. (а) Горючая вспененная эмульсия; (б) эмульсия углеводород–вода.

## 1.2. Метод получения горючей вспененной эмульсии

Процесс изготовления горючей вспененной эмульсии состоит из двух основных этапов (рис. 1.2). На первом из них изготавливается эмульсия, а на втором осуществляется процедура вспенивания эмульсии путем барботирования или химическим методом. В данной монографии представлены только экспериментальные результаты по горению пены, синтезированной химическим методом. В этом методе вспенивание эмульсии осуществляется посредством кислорода, который выделяется при разложении перекиси водорода  $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$ . Подробное описание технологии получения горючей вспененной эмульсии дано в работах [5,6].

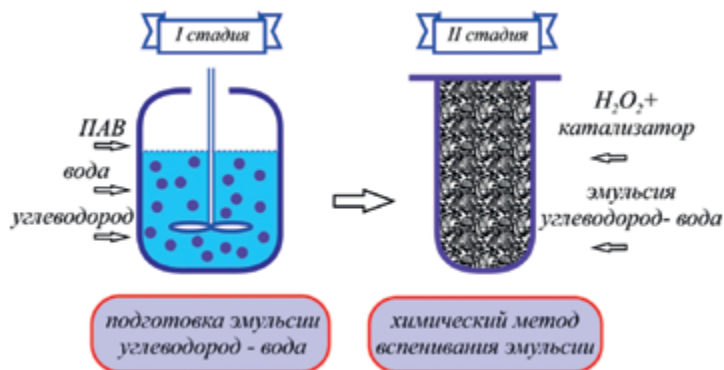


Рис. 1.2. Метод получения горючей вспененной эмульсии.

### 1.3. Стабильность вспененной эмульсии

Любая пена нестабильна по своей природе. Для стабилизации пены используются поверхностно-активные вещества [1,3]. Однако стабилизаторы пены не могут полностью предотвратить разрушение пены вследствие гравитационного истечения из нее жидкой фазы и процесса старения. В качестве стабилизаторов пены обычно используются катионные, анионные, неионогенные компоненты и их смеси.

При определенных условиях углеводородные капли в пене могут выполнять роль антивспенивателя [14]. Тем не менее вспененные эмульсии существуют, а в ряде случаев даже демонстрируют повышенную стабильность [1]. Стабильность вспененной эмульсии в значительной степени зависит и от параметров дисперсной фазы в эмульсии: объемного содержания углеводорода, размера углеводородных капель и плотности углеводорода [2].

Влияние углеводородных капель на стабильность вспененной эмульсии может быть оценена посредством коэффициента выхода углеводородной капли на межфазную поверхность

$$E = \sigma_w + \sigma_{wO} - \sigma_O. \quad (1.1)$$

Термодинамический анализ показывает [15], что отрицательная величина  $E$  соответствует полному смачиванию углеводородной капли водной фазой. В этом случае углеводородные капли не являются антивспенивающим агентом [15]. Напротив, положительная величина  $E$  соответствует условию, когда углеводородная капля проникает на межфазную поверхность кислород-вода (рис. 1.3 а).

Росс [14] для оценки эффективности разрушения пены ввел понятие о коэффициенте распространения

$$S = \sigma_w - \sigma_{wO} - \sigma_O. \quad (1.2)$$

Если выполняется неравенство  $S > 0$ , то капли углеводорода способствуют дестабилизации пены. Относительно корректности использования этого условия в настоящее время ведутся активные дискуссии, вместе с тем, в ряде случаев этот критерий оказывается вполне эффективным [14].

Если коэффициент мостикообразования [14]

$$B = \sigma_w^2 + \sigma_{w/o}^2 - \sigma_o^2 \quad (1.3)$$

оказывается положительным, то углеводородный мостик в пленке жидкости между пузырями пены разрушается (рис. 1.3 б, в), что способствует дестабилизации пены.

Использование этих коэффициентов в ряде случаев (не всегда) позволяет судить о характере воздействия углеводородной фазы на стабильность пены [14].



**Рис. 1.3.** (а) Выход углеводородной капли на межфазную поверхность; (б) схема распада жидкой пленки в пене по механизму «мостикообразование–растяжение»; (в) схема распада жидкой пленки в пене по механизму «мостикообразование–несмачиваемость»; (г) агломерат из оксида магния может способствовать разрушению пленки жидкости между пузырями [14].

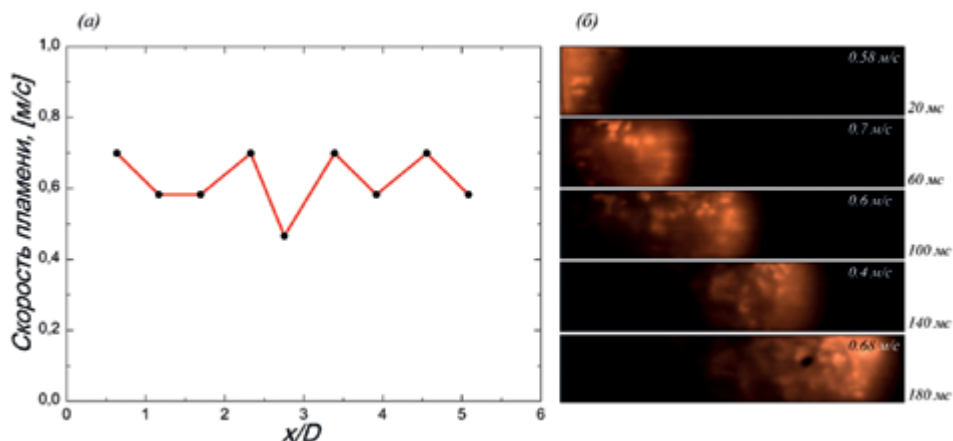
## Глава 2

### Механизм горения вспененной эмульсии

#### 2.1. Медленный режим распространения пламени во вспененной эмульсии

##### *Экспериментальные факты*

Медленный режим распространения пламени характерен для вспененных эмульсий с низкой интенсивностью тепловыделения в зоне горения, например, при использовании весьма бедных пен (рис. 2.1) [4]. При этом скорость пламени обычно не превышает 1 м/с, что соответствует ламинарной скорости горения в перемешанной газовой смеси.

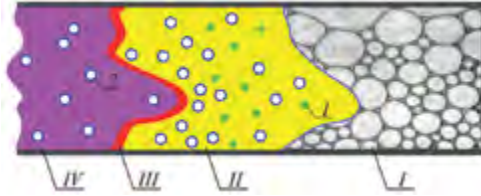


**Рис. 2.1.** Медленный режим горения пены (объемное содержание циклогексана в эмульсии 2.1 %, кратность пены 23.4) [4]. (А) Профиль скорости пламени по длине трубы; (Б) структура зоны горения.

### *Механизм горения*

В случае возникновения медленного режима горения вспененной эмульсии основную роль в распространении пламени играют диффузионно-тепловые и кинетические процессы, а газодинамические эффекты не оказывают здесь существенного влияния. При распространении пламени тепловой поток из фронта пламени передается в холодные слои пены. В результате испарения пленок жидкости между пузырями или под действием градиента температуры [13] пена разрушается (рис. 2.2). Механизм распада пены чрезвычайно комплексный и неоднозначный. Разрыв одной жидкой пленки в пене может вызывать разрушение соседней за счет возникновения локальных флуктуаций давления – это составляет так называемый «коллективный эффект» [13]. В результате распада пены образуются капли воды, эмульсии и горючего. При этом можно выделить два совершенно различных механизма горения капель горючего [17]. Если капли горючего достаточно мелкие, то они испаряются в конвективно-диффузионной зоне горения и смешиваются с кислородом до того момента, как попадают в зону реакции. В этом предельном случае структура зоны горения пены подобна структуре пламени при горении перемешанных газов. В противоположном предельном случае капли эмульсии и/или горючего не успевают испаряться в конвективно-диффузионной зоне пламени, и механизм распространения пламени определяется процессами гетерогенного горения капель. Важно так же отметить, что при реализации медленного режима распространения пламени механизм горения пены во многом подобен горению перемешанной газовой смеси, в которой распределены капли воды, не успевающие испаряться в конвективно-диффузионной зоне пламени ввиду большего по сравнению с каплями углеводорода размера (рис. 2.2).





**Рис. 2.2.** Схематическое представление процесса распространения пламени во вспененной эмульсии: I – горючая пена; II – конвективно-диффузионная зона пламени; III – фронт пламени; IV – область занятая продуктами горения; 1 – углеводородные капли; 2 – капли воды.

### Оценка скорости распространения пламени

Для вывода итоговой оценки скорости распространения пламени в пене предположим, что распад пены сопровождается образованием капель горючего, которые испаряются в конвективно-диффузионной зоне пламени. Известно [17,18], что мелкие капли горючего ( $<10$  мкм) испаряются без горения, что обусловлено увеличением времени, необходимого для самовоспламенения горючей смеси, при уменьшении размера области, занятой парами топлива.

Время пребывания паров горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени составляет  $\chi/S^2$ , а требуемое время для полного диффузионного смешения компонентов углеводород–кислород равно  $\chi^2/(S^2 D_L)$ . Полное диффузионное смешение компонентов осуществляется при выполнении неравенства  $\chi/S^2 > \chi^2/(S^2 D_L)$  или  $Le \equiv \chi/(D_L < 1)$ . Для оценки скорости распространения пламени в этом случае можно воспользоваться классической формулой Зельдовича и Франк-Каменецкого [19]:

$$S \sim \exp(-E_a/2RT_b'). \quad (2.1)$$

Таким образом, в этом предельном случае задача оценки скорости распространения пламени в пене идентична проблеме определения скорости распространения пламени в перемешанной газовой смеси. Единственная особенность состоит здесь только в необходимости учета тепловых потерь, связанных с испарением капель воды. Для учета этого фактора необходимо оценить тепловой поток из фронта пламени в зону продуктов реакции. Уравнение баланса тепла в области продуктов горения с учетом испарения капель воды имеет вид:

$$\rho S c \frac{dT}{dx} = -G_w L_w N_w. \quad (2.2)$$

При записи уравнения (2.2) не учитывались тепловые потери из зоны продуктов горения через стенку трубки.

Будем считать, что теплопередача лимитирует процесс испарения капель воды, тогда [21]

$$G_w = \frac{4\pi r_w \lambda}{c_{vw}} \ln(1 + B_w),$$

$$B_w = \frac{c_{vw} \Delta T_b}{L_w}. \quad (2.3)$$

Если ввести коэффициент  $f_w \equiv \ln(1 + B_w)/B_w$ , тогда выражение (2.3) можно представить в следующем виде:

$$G_w = \frac{4\pi r_w \lambda \Delta T_b f_w}{L_w}. \quad (2.4)$$

Исходя из (2.2) и (2.4), можно получить оценку для теплового потока из фронта пламени в область продуктов горения, где в основном и испаряются капли воды:

$$q = \frac{\gamma}{s},$$

$$\gamma = \frac{4\pi r_w \lambda^2 N_w \Delta T_b f_w}{\rho c}. \quad (2.5)$$

Запишем уравнение теплового баланса с учетом потерь тепла на испарение капель воды:

$$\rho S Q Y_f = \rho S c (T'_b - T_0) + q, \quad (2.6)$$

при этом адиабатическая температура пламени определяется из соотношения:

$$Q Y_f = c (T_b - T_0). \quad (2.7)$$

Исходя из комбинации (2.5-2.7), можно получить оценку для температуры во фронте пламени:

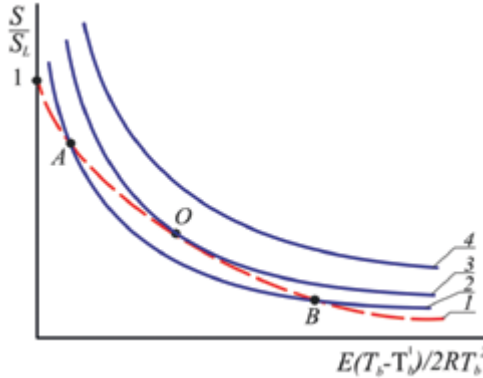
$$T'_b = T_b - \frac{\gamma}{s^2 \rho c}. \quad (2.8)$$

Из (2.8) следует, что при увеличении содержания воды в пене, температура во фронте пламени снижается. Если предположить, что температура во фронте пламени при горении пены  $T'_b$  мало отличается от температуры во фронте пламени при горении газовой смеси  $T_b$  и воспользоваться методом разложения экспоненты [19], тогда (2.1) можно переписать в виде:

$$S = S_L \exp \left[ -\frac{E(T_b - T'_b)}{2RT_b^2} \right],$$

$$S_L = \text{const}_1 \exp(-E/2RT_b). \quad (2.9)$$

Условие существования решения системы уравнений (2.8) и (2.9) наглядно следует из анализа рис. 2.3. Кривая 1 соответствует уравнению (2.9), а уравнению (2.8) – линии 2, 3 и 4 для различных значений параметра  $\gamma$ . При увеличении параметра  $\gamma$ , кривая из положения 2 смещается по направлению к 4. Пересечению кривых 1 и 2 соответствуют два решения, одно из которых (точка B) с физической точки зрения нереализуемо, так как на ветви OB при увеличении интенсивности испарения капель воды скорость пламени возрастает.



**Рис. 2.3.** Графическое решение системы уравнений (2.8) и (2.9).

Если предположить, что значения скоростей пламени в пене и газе отличаются незначительно друг от друга, то в качестве первого приближения в (2.8) можно принять  $S \approx S_L$ , тогда из (2.9), с учетом (2.8) и (2.5), можно получить выражение для оценки скорости распространения пламени при горении пены:

$$S \approx S_L \exp \left[ - \frac{2\pi r_w \lambda^2 N_w E \Delta T_b f_w}{RT_b^2 S_L^2 \rho c} \right]. \quad (2.10)$$

### Пределы распространения пламени

Из (2.10) следует, что скорость распространения фронта пламени в пене ниже, чем при горении газовой смеси. Предельное значение скорости распространения пламени в пене определяется условием касания кривых 1 и 3 друг друга в точке O (рис. 2.3). При этом наименьшая температура во фронте пламени выражается из соотношения:

$$T_b - T'_{b*} = \frac{RT_b^2}{E}, \quad (2.11)$$

а наименьшая скорость пламени

$$S_* = \frac{S_L}{\sqrt{e}} = 0.606 S_L. \quad (2.12)$$

Эти выводы совпадают по своей форме с результатами, полученными Я.Б. Зельдовичем [19], который рассматривал вопрос о пределе распространения пламени в газовой смеси. Принимая во внимание выражение для объемного содержания воды в эмульсии  $\varphi_w = 4\pi r_w^3 N_w \varepsilon / 3$ , можно получить критерий для распространения пламени в пене:

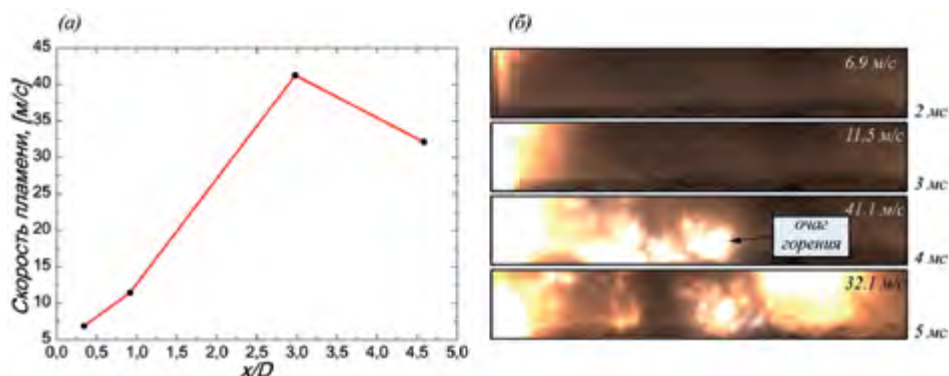
$$\varphi_w < \varphi_{cr} = \frac{r_w^2 T_b^2 S_L^2 R \rho c e}{3 \Delta T_b \lambda^2 E f_w}. \quad (2.13)$$

Из (2.13) следует, что пламя распространяется в пене, если объемное содержание воды ниже некой предельной величины. Эта величина весьма чувствительна к размеру капель воды, которые образуются при распаде пены, и в меньшей степени зависит от кратности пены.

## 2.2. Ускоренный режим распространения пламени

### *Механизм ускорения пламени*

При горении вспененной эмульсии скорость распространения пламени в пене может достигать значений порядка нескольких десятков метров в секунду (рис. 2.4 а). При зажигании пены у открытого конца трубки наблюдается монотонный рост скорости пламени, пока она не достигнет некоторого предельного значения. Фронт пламени при этом крайне неоднороден и состоит из отдельных очагов горения (рис. 2.4 б).

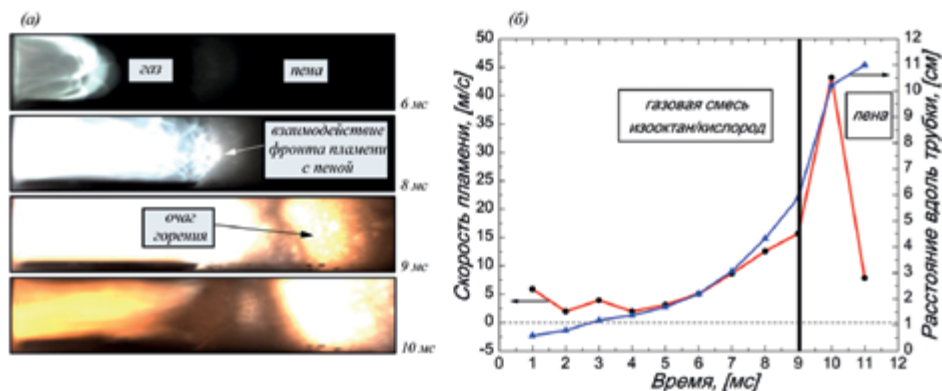


**Рис. 2.4.** Ускоренный режим распространения пламени в пене (объемное содержание циклогексана в пене 11.9%; кратность пены 9.5) [4].

Подобные экспериментальные результаты выглядят достаточно неожиданными. Ведь при распространении пламени во вспененной эмульсии тепловой поток из зоны горения передается в холодные слои пены, что приводит к ее распаду. При этом образуются капли воды, горючего и эмульсионные капли. Капли горючего и эмульсии горят в атмосфере кислорода, а за счет испарения капель воды реагирующая смесь разбавляется парами воды. Кроме того, часть тепловой энергии расходуется на испарение капель воды. Оба этих фактора способствуют снижению температуры во фронте пламени, а, следовательно, они должны были бы приводить к снижению скорости распространения пламени в пене по сравнению с газовой смесью углеводород–кислород. Тем не менее, результаты экспериментов свидетельствуют об обратном [4-8]. При горении вспененных эмульсий скорость распространения пламени может на порядок величины превышать ламинарную скорость пламени в перемешанной газовой смеси.

Весьма наглядно существование особенного механизма ускорения пламени в пене демонстрируют экспериментальные результаты по распространению пламени в трубке, частично заполненной горючей пеной и газовой смесью углеводород–кислород [8]. Например, на рис. 2.5 показано распределение скорости пламени по длине трубки, где нижняя ее часть была за-

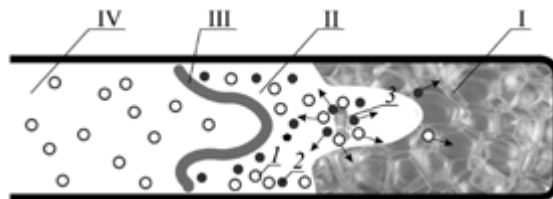
полнена вспененной эмульсией на основе изооктана, а верхняя половина трубки – газовой смесью кислород–изооктан. Газовая смесь поджигалась у открытого конца трубки, после чего фронт пламени ускорился в газе вплоть до значения 15 м/с (рис. 2.5 б). Начальное ускорение пламени в газе в трубке во многом обусловлено гидродинамической неустойчивостью Ландау-Дарье фронта пламени. После воспламенения пены скорость пламени резко возрастала до 45 м/с, что связано здесь с началом действия совершенно нового механизма распространения пламени.



**Рис. 2.5.** Взаимодействие фронта пламени, распространяющегося в газовой фазе, с пеной (объемное содержание изооктана в эмульсии 21.7%) [8].

Основную роль при ускорении пламени в пене играет процесс взрывного вскипания жидкой фазы [4]. Сущность этого явления состоит в следующем: при распространении пламени тепловой поток из зоны горения передается в холодные слои вспененной эмульсии, и в результате интенсивного нагрева жидкой фазы возможно ее взрывное вскипание (рис. 2.6). При взрывном вскипании формируется поток пара и капель, который увлекает реагирующую смесь в холодные слои пены. Особенно наглядно процесс взрывного вскипания жидкой фазы пены, который приводит к формированию очагов горения, виден при анализе горения слоя вспененной эмульсии в атмосфере (рис. 2.7). За счет вскипания жидкой фазы на поверхности пены наблюдается образование очагов горения, скорость распространения которых составляет порядка 17 м/с.

Выбросы реагирующей смеси могут осущест-



**Рис. 2.6.** Схема процесса распространения пламени во вспененной эмульсии: I – область занятая горючей пеной; II – конвективно-диффузионная зона пламени; III – фронт пламени; IV – область продуктов горения. 1 – капли воды; 2 – углеводородные капли; 3 – взрывное вскипание жидкой фазы пены.

вляться не по всей ширине фронта пламени, а лишь локально, что приводит к формированию ведущей точки нестационарного пламени [19], от которой поджигающий импульс передается соседним участкам, и, таким образом, фронт пламени охватывает весь объем горючей пены. При этом скорость распространения пламени зависит от скорости выброса реагирующей смеси.

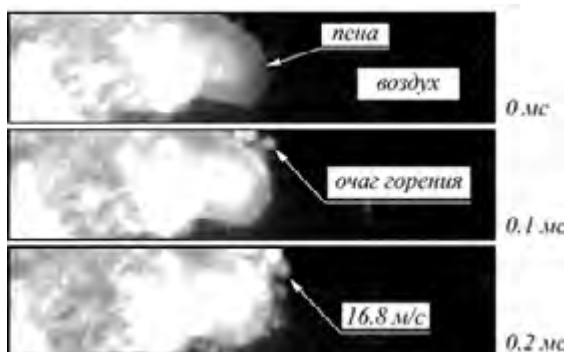


Рис. 2.7. Горение слоя пены в атмосфере [8].

### Феноменологические оценки

Скорость ведущей точки пламени в лабораторной системе координат можно рассчитать, как:

$$S_b = S + \omega. \quad (2.14)$$

При этом скорость выброса реагирующей смеси можно оценить на основе соотношения:

$$\omega \sim \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho_f C_f}}. \quad (2.15)$$

Чем большее сопротивление оказывает пена потоку пара и капель, тем выше значение коэффициента  $C_f$  [22]. При нагреве жидкой фазы пены вблизи температуры насыщения в результате флуктуационного механизма зародышеобразования образуются сверхкритические зародыши [23], на основе которых растут макроскопические паровые пузыри. Однако, учитывая метод получения горючей пены, можно предположить так же, что в жидкости уже присутствуют газовые микропузыри, которые играют роль гетерогенных центров нуклеобразования. Если принять, что в единице объема жидкой фазы содержится  $N_0$  центров нуклеации и пренебречь флуктуационным механизмом зародышеобразования, то пена распадется, когда объемное содержание пара достигнет некоторой критической величины:

$$N_0 R_b^3 \sim \varphi_{ex}. \quad (2.16)$$

Если скорость роста паровых пузырей в перегретой жидкости лимитируется теплопередачей, тогда радиус парового пузыря зависит от времени по закону

$$R_b \sim \frac{\lambda_l \Delta T \sqrt{t}}{L_w \rho_v \sqrt{\chi l}}. \quad (2.17)$$

Избыточное давление пара в момент взрывного вскипания можно оценить на основе уравнения Клайперона-Клаузиуса:

$$\Delta P = \frac{L_w \Delta T_{ex} \rho_v}{T_s} \quad (2.18)$$

Перегрев жидкой фазы пены относительно температуры насыщения зависит от скорости распространения фронта пламени как  $\Delta T \sim S_b^2 \Delta T_b t / \chi_f$ . С учетом этого соотношения, а также уравнений (2.16) и (2.17), можно получить выражение для оценки перегрева жидкости в момент ее взрывного вскипания:

$$\Delta T_{ex} \sim \alpha S_b^{2/3}, \quad \alpha \equiv \left( \frac{\Delta T_b^{3/2} \varphi_{ex} L_w^3 \rho_v^3 \chi_l^{3/2}}{N_0 \chi_f^{3/2} \lambda_l^3} \right)^{2/9}. \quad (2.19)$$

Пусть в некоторый выделенный момент времени  $t_n$  общая скорость горения пены составляет  $S_{b(n)}$ , а в результате ускорения пламени в момент времени  $t_{(n+1)}$  ее значение достигнет величины  $S_{b(n+1)}$ . Из комбинации соотношений (2.14), (2.15), (2.18) и (2.19) следует рекуррентное соотношение, связывающее скорость распространения пламени в различные моменты времени:

$$S_{b(n+1)} = S + \beta S_{b(n)}^{1/3}, \quad \beta \sim \sqrt{\frac{L_w \rho_v \alpha}{T_s \rho_f C_f}}. \quad (2.20)$$

Рассматриваемый механизм ускорения пламени характеризуется положительной петлей обратной связи. В самом деле, при увеличении скорости распространения пламени возрастает тепловой поток, который расходуется на нагрев холодных слоев пены. Это влечет за собой увеличение достижимого перегрева жидкости. Обусловлено это тем, что при увеличении теплового потока из зоны горения все большая его часть расходуется на перегрев жидкости относительно температуры насыщения, а не на фазовый переход из-за ограниченной скорости роста паровых пузырей. Вместе с ростом перегрева жидкости увеличивается давление в паровых пузырях, а, следовательно, будет расти и скорость выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании, что опять способствует дальнейшему увеличению скорости пламени. На основе уравнения (2.20) можно обосновать последовательный процесс ускорения пламени. На рис. 2.8 кривая  $AB$  описывается правой частью уравнения (2.20). Чем выше скорость пламе-



Рис. 2.8. Последовательный процесс ускорения пламени.

ни, тем более интенсивный выброс реагирующей смеси имеет место при взрывном вскипании.

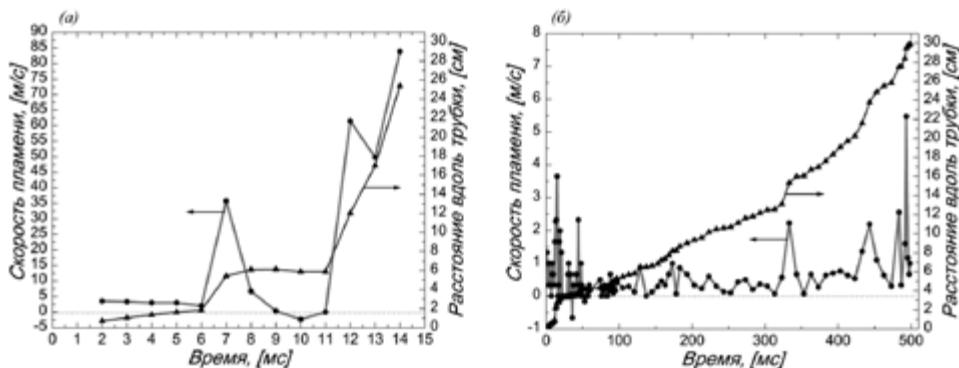
Важно отметить, что в результате ускорения пламени его скорость может достигнуть лишь некоторого предельного значения [4]

$$\bar{S}_b \sim \left( \frac{L_w \rho_v \alpha}{T_s \rho_f} \right)^{3/4}. \quad (2.21)$$

Отметим, что температура в зоне горения оказывает незначительное влияние на предельную скорость пламени (предельная скорость пламени зависит от температуры степенным образом  $\bar{S}_b \sim \Delta T_b^{1/4}$ ).

### *Критерий возникновения ускоренного режима распространения пламени*

При горении вспененной эмульсии не всегда реализуются условия для взрывного вскипания. Рассмотрим конкретный пример. Так, при горении богатой пены на основе нонана общая скорость горения составляла всего 0.6 м/с, а мгновенная скорость пламени в колебательном режиме горения не превышала 6 м/с (рис. 2.9 (б)). Однако, при уменьшении содержания нонана в пене общая скорость горения увеличивалась до 18.1 м/с, а мгновенная скорость пламени достигала значений 80 м/с (рис. 2.9 (а)).



**Рис. 2.9.** (а) Зависимость мгновенной скорости пламени от времени (объемное содержание нонана в эмульсии 17.5%, общая скорость горения пены 18.1 м/с); (б) (37.3%, 0.6 м/с).

Столь значительная разница в скоростях распространения пламени обусловлена тем, что в богатой пене не реализуются условия для взрывного вскипания жидкой фазы. Об этом свидетельствуют и данные по визуализации фронта пламени. При горении богатой пены фронт пламени однородный (рис. 2.10 б), а при уменьшении содержания нонана в пене он разбивается на отдельные очаги горения (рис. 2.10 а), что обусловлено взрывным вскипанием и выбросом реагирующей смеси.

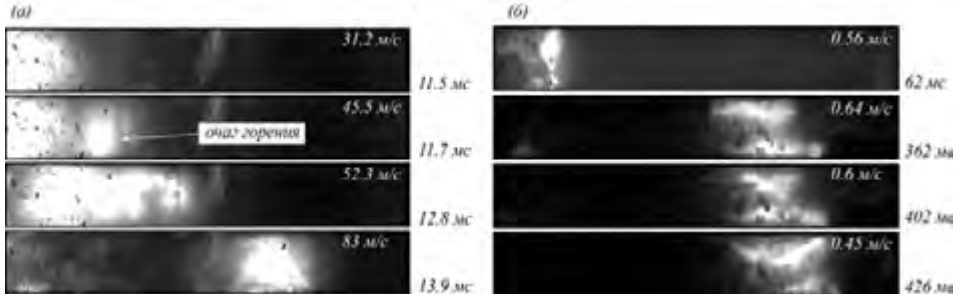
Для реализации ускоренного режима распространения пламени необходимо выполнение ряда условий. Одно из них заключается в возможности



перегрева жидкой фазы относительно температуры насыщения прежде, чем произойдет распад пены.

Перегрев зависит от интенсивности тепловыделения в зоне горения:

$$\rho_l \varphi_l C_l \frac{\Delta T_l}{t} \sim (1 - \varphi_l) QZ \exp\left(-\frac{E_a}{RT_b}\right). \quad (2.22)$$



**Рис. 2.10.** (а) Структура зоны горения. Состав пены соответствует случаю (рис. 2.9 а). (б) Состав пены соответствует случаю (рис. 2.9 б).

Из комбинации соотношений (2.16), (2.17) и (2.22) следует оценка для перегрева жидкой фазы пены в момент ее распада:

$$\Delta T_{ex} \sim \alpha \exp\left(-\frac{E_a}{3RT_b}\right) \quad (2.23)$$

$$\alpha \equiv \left[ \frac{(1-\varphi_l) QZ \psi_{ex}^{2/3} L_w^2 \rho_w^2 \chi}{\rho_l \varphi_l C_l N_b^{2/3} \lambda_w^{2/3}} \right]^{1/3}.$$

Пена распадается за характерное время

$$\tau_{ex} \sim \frac{\rho_l \varphi_l C_l \alpha}{(1-\varphi_l) QZ} \exp\left(\frac{2E_a}{3RT_b}\right). \quad (2.24)$$

Из соотношения (2.24) следует, что при увеличении температуры в зоне горения характерное время распада пены уменьшается. Для реализации условия взрывного вскипания необходимо, чтобы вспененная эмульсия не распадалась в течение данного интервала времени. В общем случае это условие вовсе не обязательно выполняться. Например, распад пены может реализоваться быстрее, в результате так называемого «коллективного эффекта» [13]. Оценим характерное время распада пены в результате флуктуаций капиллярного давления.

Уравнение движения для жидкой фазы пены имеет вид:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{grad P}{\rho_l} + \nu \Delta v. \quad (2.25)$$

В случае маловязкой жидкости последний член в (2.25) можно опустить. В силу того, что

$$\frac{\partial v}{\partial t} \sim \frac{r_g}{\tau^2}, \quad \frac{grad P}{\rho_l} \sim \frac{P}{r_g \rho_l} \sim \frac{\sigma_w}{r_g^2 \rho_l}, \quad (2.26)$$

из (2.26) следует оценка для характерного времени распада пены

$$\tau_d \sim \left( \frac{\rho_l r_g^3}{\sigma_w} \right)^{1/2}. \quad (2.27)$$

Если окажется, что выполняется неравенство

$$\tau_{ex} < \tau_d, \quad (2.28)$$

то взрывное вскипание становится возможным. Условие (2.28), с учетом (2.24) и (2.27), можно переписать в виде

$$\frac{\rho_l^{1/2} \sigma_w^{1/2} \varphi_l C_l \alpha}{r_g^{3/2} (1 - \varphi_l) QZ} \exp \left( \frac{2E_a}{3RT_b} \right) < const_1. \quad (2.29)$$

Из (2.29) следует, что при уменьшении температуры горения ниже некоторого критического уровня условие для взрывного вскипания жидкой фазы пены не будет выполняться. Рассмотрим конкретный пример. Предположим, что нагрев жидкой фазы осуществляется в течение промежутка времени (2.27), что фактически является оценкой сверху. Если принять, что  $\rho_l = 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $r_g = 10^{-4} \text{ м}$ ,  $\sigma_w = 30 \text{ мН/м}$ , то в соответствии с (2.27)  $\tau_d \approx 0.2 \text{ мс}$ . При горении углеводородов интенсивность тепловыделения в зоне горения по порядку величины равна  $5 \cdot 10^9 \text{ Дж/(м}^3\text{с)}$ , тогда при  $C_l = 4220 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$  из (2.22) следует, что перегрев жидкой фазы пены относительно температуры насыщения достигнет значения  $\Delta T_l \approx 11^\circ\text{C}$ , а избыточное давление для паров воды в этом случае составит  $\Delta P = 4.8 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Если принять, что  $\rho_f = 100 \text{ кг/м}^3$ , тогда из (2.15) следует, что  $S_b \approx 22 \text{ м/с}$ , что близко к экспериментально наблюдаемым значениям.

Вообще говоря, выполнение критерия (2.29) не гарантирует однозначной возможности возникновения ускоренного режима распространения пламени. Взрывное вскипание может иметь место, однако при этом скорость пламени вовсе не обязана увеличиваться непрерывным образом (возможно возникновение осциллирующего режима распространения пламени). В разделе 2.3 будет рассмотрено дополнительное условие, выполнение которого совместно с (2.29) уже будет гарантировать реализацию ускоренного режима распространения пламени.

## 2.3. Осциллирующий режим распространения пламени

### *Экспериментальные факты*

При распространении пламени во вспененной эмульсии могут возникать колебания скорости пламени (рис. 2.11). В процессе осцилляций мгновенная скорость пламени возрастает до весьма существенных величин ( $\sim 10 \text{ м/с}$ ). При этом фронт пламени, как правило, распадается на отдельные очаги горения (рис. 2.12).

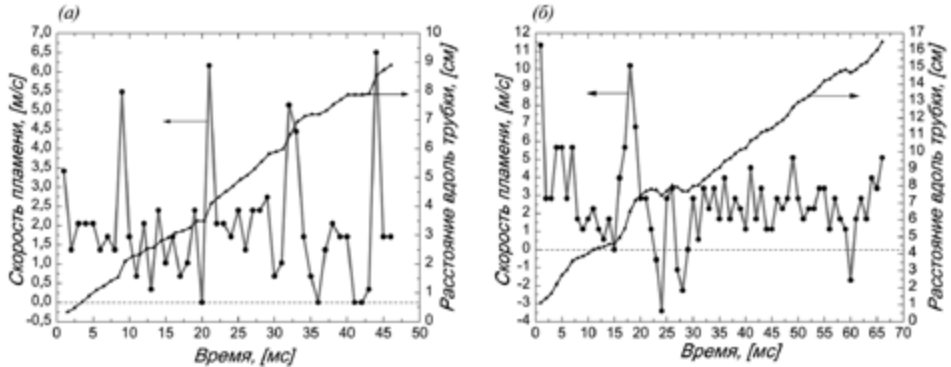


Рис. 2.11. Осциллирующий режим распространения пламени: (а) объемное содержание циклогексана в эмульсии 23.3%; (б) о-ксилол 21.7% [4].

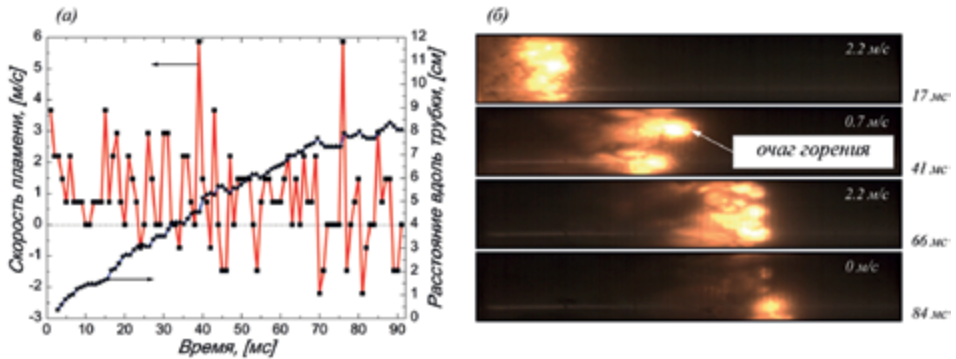


Рис. 2.12. Осциллирующий режим распространения пламени (объемное содержание гептана в эмульсии 16.3%) [7].

### Торможение пламени

При горении перемешанной смеси углеводород–кислород, ламинарная скорость пламени не превышает 5 м/с. Однако в случае горения пены, мгновенная скорость пламени в процессе осцилляций может достигать величин порядка 10 м/с, что свидетельствует о действии здесь газодинамического механизма ускорения пламени. Важную роль в ускорении пламени играет взрывное вскипание жидкой фазы пены [4]. Выше было показано, что процесс ускорения пламени характеризуется положительной обратной связью – увеличение скорости распространения пламени способствует дальнейшему росту скорости выброса реагирующей смеси. При определенных условиях этот процесс может «обрываться», и в итоге скорость пламени падает. Рассмотрим причины этого явления. При ускорении пламени сокращает-

ся время пребывания капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени. Это влечет за собой уменьшение концентрации паров горючего во фронте пламени, а вместе с тем и снижение температуры. При этом скорость выброса реагирующей смеси так же снижается. Иными словами, при ускорении пламени вырождается сам механизм, определяющий ускорение. Если в результате распада пены образуются капли горючего с наибольшим диаметром  $d_{max}$ , то при выполнении условия

$$S_b > \tilde{S}_b \sim \sqrt{\frac{\chi \lambda \Delta T_b f_f}{d_{max}^2 \rho_l L_f}}, \quad (2.30)$$

$$f_f \equiv \ln(1 + B_f)/B_f,$$

часть наиболее крупных капель горючего не будет испаряться в конвективно-диффузионной зоне пламени (рис. 2.7). Если предположить, что функция распределения капель горючего по диаметру равномерная, то при выполнении условия  $S_b > \tilde{S}_b$  температура во фронте пламени снижается при увеличении скорости пламени, как [9]:

$$\Delta T_b = \frac{Q \gamma_f \tilde{S}_b^4}{c_p S_b^4}. \quad (2.31)$$

В результате подстановки (2.31) в (2.20), можно получить оценку для скорости распространения пламени в области  $S_b > \tilde{S}_b$ :

$$S_{b(n+1)} = S + \gamma / S_{b(n)}^{1/3}, \quad (2.32)$$

$$\gamma \sim \frac{L_w^{5/6} \rho_v^{5/6} \Phi_{ex}^{1/9} \chi_l^{1/6}}{T_s^{1/2} \rho_f^{1/2} c_f^{1/2} \chi_f^{1/6} \lambda_l^{1/3}}.$$

Уравнение (2.32) описывает процесс торможения пламени.

#### Механизм возникновения колебаний скорости пламени

Механизм возникновения колебаний скорости пламени можно проанализировать исходя из диаграммы, представленной на рис. 2.13. При выполнении условия  $S_b > \tilde{S}_b$  скорость распространения пламени подчиняется уравнению (2.20), что соответствует сегменту АВ на рис. 2.13. При  $S_b > \tilde{S}_b$  кривая ВС описывается уравнением (2.32). Пусть в некоторый выделенный начальный момент времени скорость пламени мала и соответствует значению  $S_{b(n)}$ , причем  $S_{b(n)} < \tilde{S}_b$ . При ускорении пламени его скорость достиг-

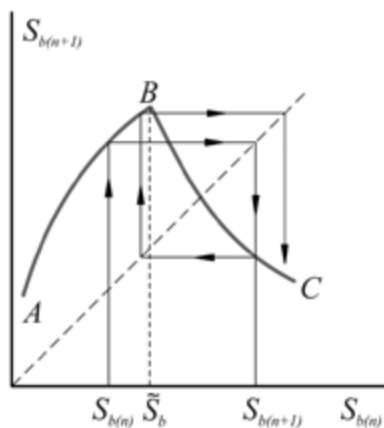


Рис. 2.13. Диаграмма, иллюстрирующая процесс возникновения осцилляций скорости распространения пламени.

нет некоторой величины  $S_{b(n+1)}$ . Если выполняется неравенство  $S_{b(n+1)} > \tilde{S}_b$ , то лишь часть капель горючего в аэрозоле испаряется в конвективно-диффузионной зоне пламени, что приводит к обеднению горючей смеси. Из-за снижения температуры во фронте пламени уменьшается интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы пены, а, следовательно, снижается и скорость выброса реагирующей смеси. При уменьшении скорости пламени, температура во фронте пламени увеличивается, что способствует последующему увеличению скорости распространения пламени. Таким образом, возможно возникновение колебаний скорости пламени.

*Условие возникновения колебаний  
скорости пламени*

Исходя из анализа диаграммы (рис. 2.13) следует, что для возникновения осциллирующего режима распространения пламени необходимо выполнение критерия  $\tilde{S}_b > S_b$ . С учетом (2.30) и (2.21) это условие примет вид [4]

$$\left( \frac{L_w \rho_v \alpha}{T_s \rho_f} \right)^{3/4} \left( \frac{d_{\max}^2 \rho_l L_f}{\chi \lambda \Delta T_b f_f} \right)^{1/2} > \text{const}_2. \quad (2.33)$$

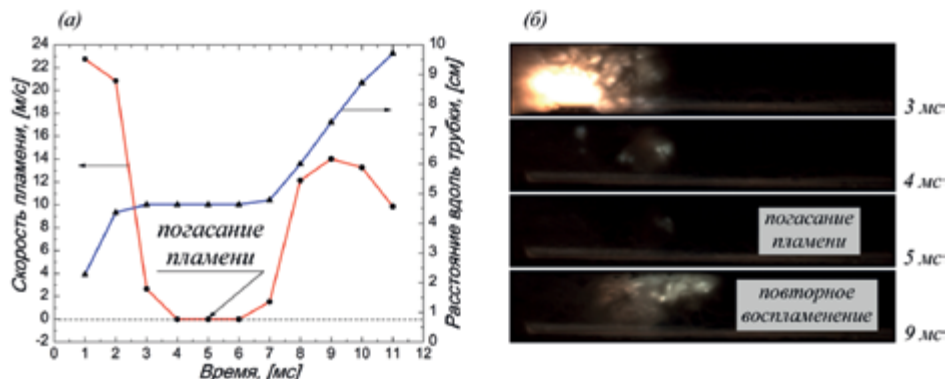
Физическая сущность этого критерия состоит в следующем: если при распаде пены образуются мелкие капли горючего, то за счет их полного испарения в конвективно-диффузионной зоне пламени даже при увеличении скорости пламени осциллирующего режима горения пены не возникает.

## 2.4. Горение вспененной эмульсии в режиме «воспламенение–погасание»

### *Основные положения и экспериментальные факты*

Распространение пламени в пене может протекать в режиме «воспламенение–погасание». В этом случае можно выделить несколько основных стадий. На первоначальном этапе пламя ускоряется до тех пор, пока его скорость не достигнет некоторой предельной величины, после чего следует погасание пламени из-за неполного испарения капель горючего в конвективно-диффузионной зоне. После испарения капель горючего в зоне продуктов горения, через определенный промежуток времени (период индукции), горючая смесь самовоспламеняется, и возникает новая волна горения.

Пример горения пены в этом режиме показан на рис. 2.14, где в результате процесса ускорения скорость пламени увеличивается до 22 м/с, после чего пламя гаснет. Затем, через 2 мс горючая смесь повторно воспламеняется, а скорость пламени возрастает до значения 12 м/с. В этом режиме горения пены глобального погасания пламени не наблюдается.



**Рис. 2.14.** Горение пены в режиме «воспламенение–погасание» (объемное содержание изооктана в эмульсии 15.6%; кратность пены 22.5; общая скорость горения пены 8.8 м/с) [9].

### Механизм горения

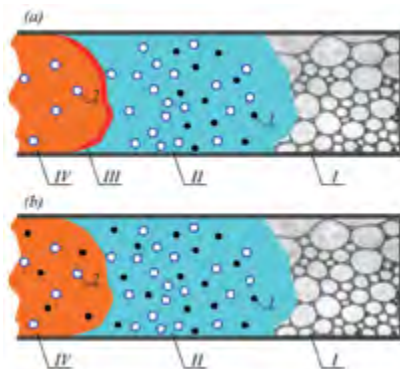
Горение пены в режиме «воспламенение–погасание» всегда сопровождается ускорением пламени. Ускорение пламени в пене обусловлено взрывным вскипанием жидкой фазы (см. раздел 2.2). Однако в самом процессе ускорения пламени заложен механизм его ингибирования. Обусловлено это следующими причинами: с ростом скорости распространения пламени сокращается время пребывания каплей горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени (по закону  $\sim S_b^{-2}$ ). В свою очередь, время испарения капли квадратично зависит от диаметра  $\sim d_d^2$ . При ускорении пламени из-за неполного испарения каплей горючего в конвективно-диффузионной зоне паровое пламя гаснет (рис. 2.15).

Предположим, что в диапазоне от 0 до  $d_{max}$  функция распределения каплей горючего по размеру равномерная. Если выполняется условие

$$S_b > \bar{S}_b \sim \sqrt{\frac{\chi \lambda \ln(1+B_f)}{d_{max}^2 \rho_l c_v}}, \quad (2.34)$$

то часть каплей горючего из диапазона от  $\bar{d}_d$  до  $d_{max}$  не испарится в конвективно-диффузионной зоне пламени. Суммарный объем испарившихся каплей горючего можно выразить при помощи интеграла

$$\bar{V} \sim \int_0^{\bar{d}_d} \frac{d_d^3 N_f}{d_{max}} dd_d, \quad (2.35)$$



**Рис. 2.15.** Структура зоны горения в режиме воспламенение–погасание: I – горючая пена; II – конвективно-диффузионная зона пламени; III – фронт пламени; IV – область продуктов горения (1 – капли горючего; 2 – капли воды). (a) Стадия распространения пламени. (b) Стадия погасания пламени.

а общий объем горючего в пене выражается соотношением

$$V_0 \sim d_{\max}^3 N_f. \quad (2.36)$$

Концентрацию горючего, которое поступает во фронт пламени в виде пара, можно оценить из соотношения

$$\frac{Y}{Y_0} = \frac{\bar{V}}{V_0}. \quad (2.37)$$

На основе соотношений (2.34) – (2.37) и с учетом закона сохранения энергии  $c\rho\Delta T_b = YQ$  можно получить оценку для предельной скорости распространения пламени при его погасании

$$\bar{S}_b = \left( \frac{QY_0}{c\rho\Delta T_{b*}} \right)^{1/4} \tilde{S}_b. \quad (2.38)$$

Неиспарившиеся капли горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени испаряются в области продуктов горения, и через определенный период индукции [21]

$$\tau_{ind} \approx \frac{RT^2}{AE_a} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.39)$$

вновь инициируется волна горения.

Ускорение пламени обусловлено взрывным вскипанием, поэтому за характерное время движения капли через пену можно принять время выброса реагирующей смеси.

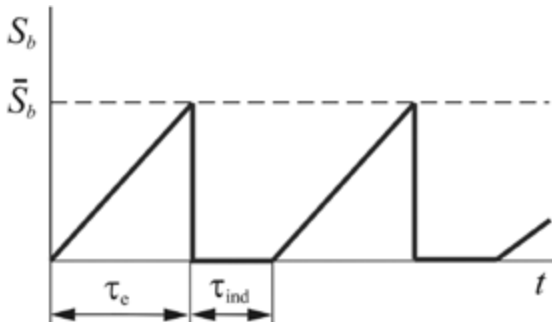
Уравнение движения для капли имеет вид:

$$d_w^3 \rho_w \frac{v}{\tau_e} \sim v d_w \mu_f. \quad (2.40)$$

Сила сопротивления в уравнении (2.40) записана в форме закона Стокса, а эффективная вязкость зависит от структурных характеристик пены [27]. Из (2.40) следует оценка для характерного времени выброса реагирующей смеси

$$\tau_e \sim \frac{d_w^2 \rho_w}{\mu_f}. \quad (2.41)$$

Схематический характер изменения скорости пламени во времени показан на рис. 2.16.



**Рис. 2.16.** Схематический характер изменения скорости распространения пламени в режиме «воспламенение–погасание».

Рассмотрим один из предельных случаев, соответствующий выполнению неравенства  $\tau_e \ll \tau_{ind}$ . Учитывая оценки (2.38) и (2.40), это условие можно представить в виде

$$\frac{d_w^2 \rho_w A E_a}{\mu_f R T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ll 1. \quad (2.42)$$

В этом случае скорость распространения пламени может быть выражена при помощи асимптотического выражения

$$S_b \sim \frac{l}{\tau_{ind}}. \quad (2.43)$$

Характерное расстояние, на которое осуществляется выброс реагирующей смеси, равно  $l \approx \bar{S}_b \tau_e$ , поэтому с учетом (2.39) и (2.41) соотношение (2.43) примет вид

$$S_b \sim \frac{\bar{S}_b d_w^2 \rho_w A E_a}{\mu_f R T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.44)$$

Исходя из (2.44) следует, что: 1) увеличение эффективной вязкости пены способствует уменьшению скорости пламени; 2) скорость пламени экспоненциальным образом зависит от температуры, поэтому изменение состава горючей пены или диаметра трубки будет существенно влиять на скорость пламени.

Рассмотрим противоположный предельный случай, соответствующий выполнению неравенства  $\tau_e \gg \tau_{ind}$ , когда период задержки воспламенения горючей смеси оказывается существенно меньше характерного времени выброса реагирующей смеси. При этом общая скорость горения пены будет пропорциональна предельной скорости распространения пламени

$$S_b \sim \bar{S}_b. \quad (2.45)$$

Почти сразу после погасания пламени возникает новая волна горения. Существенное отличие рассматриваемого случая от предыдущего состоит в том, что температура во фронте пламени не играет здесь значимой роли при определении скорости горения пены, поэтому изменение концентрации горючего во вспененной эмульсии практически не сказывается на скорости пламени (случай В, рис. 2.17). При увеличении диаметра трубки общая скорость горения вспененной

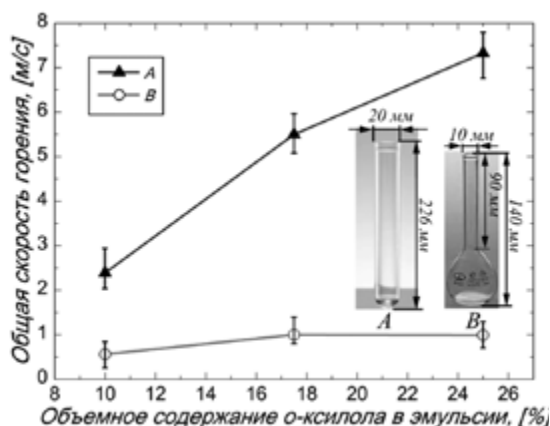


Рис. 2.17. Зависимость общей скорости горения пены от содержания о-ксилола в эмульсии: А — горение пены в режиме «воспламенение–погасание»; В — осциллирующий режим распространения пламени [9].

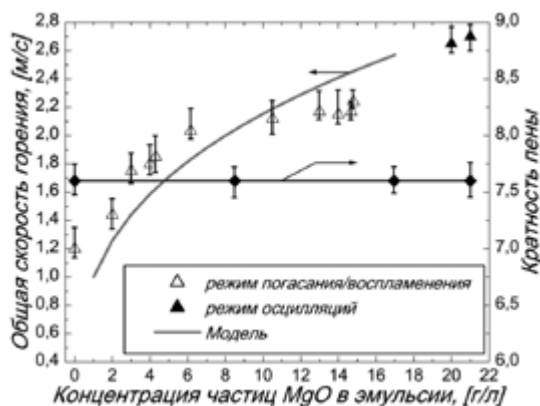


эмульсии становится уже чувствительной к содержанию горючего (о-ксилола) (случай А, рис. 2.17), что обусловлено переходом от режима «воспламенение–погасание» к осциллирующему режиму распространения пламени.

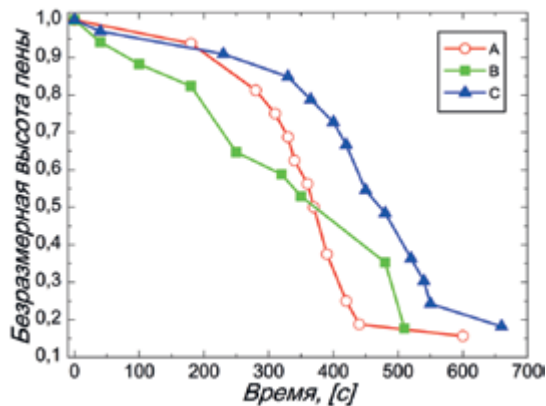
### Влияние твердых микрочастиц

Твердые микро- и наночастицы могут оказывать существенное влияние на горение жидких углеводородных топлив [25]. В данном разделе рассматривается роль микрочастиц оксида магния при горении вспененной эмульсии в режиме «воспламенение–погасание» [9]. Типичные экспериментальные данные по влиянию твердых микрочастиц на общую скорость горения пены представлены на рис. 2.18. С ростом содержания частиц кратность пены остается практически постоянной, а стабильность пены увеличивается лишь незначительно (рис. 2.19). Некоторая стабилизация пены обусловлена замедлением истечения жидкой фазы из каналов Плато благодаря присутствию микрочастиц.

Для интерпретации зависимости общей скорости горения пены от концентрации частиц необходимо проанализировать графики изменения мгновенной скорости пламени от времени (рис. 2.20). При отсутствии микрочастиц оксида магния в пене наблюдается реверсивное движение фронта пламени (рис. 2.20 а), что свидетельствует о погасании пламени. Наглядно стадии погасания и воспламенения пламени наблюдаются при горении пены



**Рис. 2.18.** Переход от режима «воспламенение–погасание» к осциллирующему режиму горения пены, при увеличении содержания частиц оксида магния в эмульсии (объемное содержание гептана в эмульсии 2.1%) [9].



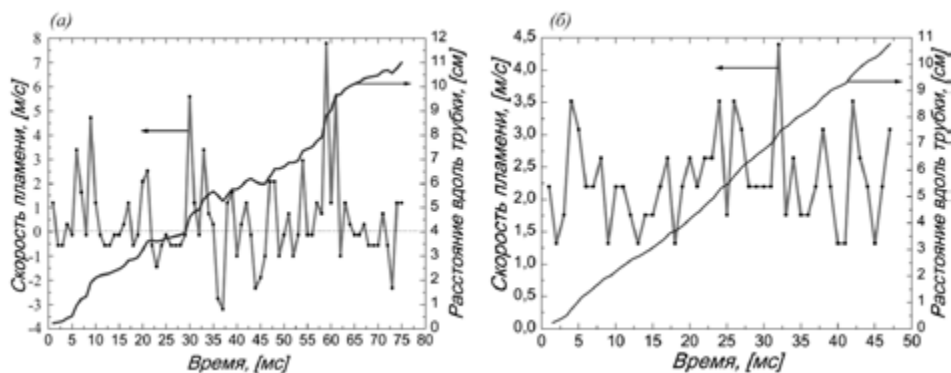
**Рис. 2.19.** Скорость усадки пены (безразмерная высота пены – это отношение высоты столба пены в текущий момент времени к начальной): (А) содержание оксида магния в эмульсии 0 г/л; (В) 10 г/л; (С) 21.1 г/л [9].

на основе гептана (рис. 2.21). При увеличении концентрации микрочастиц в пене вплоть до значения 10.5 г/л пена горит в режиме «воспламенение–погасание» [9]. При последующем росте концентрации частиц  $MgO$  реверсивное движение фронта пламени вырождается, однако скорость пламени продолжает изменяться осциллирующим образом (рис. 2.20 б). Механизм возникновения осцилляций скорости пламени подробно рассматривался в разделе 2.3. Отметим здесь лишь, что неполное испарение капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени является одной из главных причин возникновения колебательного режима распространения пламени.

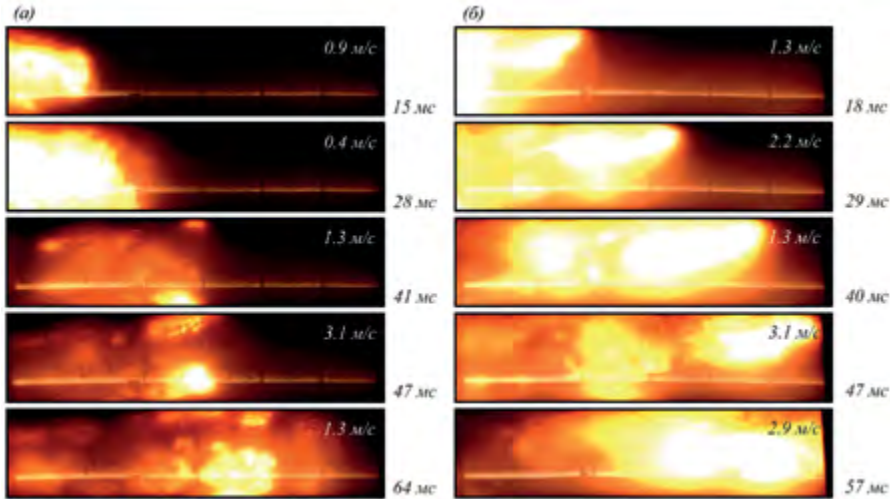
С целью анализа причин смены режимов горения пены необходимо оценить влияние частиц оксида магния на предельную скорость пламени (2.37). Исходя из соотношения (2.37) и с учетом (2.34) предельная скорость пламени зависит от диаметра капель горючего в аэрозоле, как  $\bar{S}_b \sim d_{max}^{-1}$ .

Влияние частиц оксида магния на предельную скорость пламени сводится к регулированию размера капель углеводорода, которые образуются при распаде пены. Механизм этого влияния сводится к следующему. В перегретой жидкости частицы  $MgO$  служат гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей. В силу того, что гетерогенная работа образования критического пузыря меньше, чем гомогенная, зародыши паровых пузырей преимущественно образуются на частицах оксида магния [26], поэтому можно предположить, что размер капель горючего, которые образуются при распаде пены, будет зависеть от концентрации частиц, как  $d_{max} \sim N_{MgO}^{-1/3}$ . Если выполняется условие  $N_{MgO}^{-1/3} < d_{max}$ , то микрочастицы оксида магния в пене будут способствовать диспергированию капель горючего. Исходя из уравнения (2.38) и с учетом модели диспергирования капель горючего, выражение для предельной скорости пламени примет вид

$$\bar{S}_b \sim \left( \frac{QV_0}{c\Delta T_{b*}} \right)^{1/4} \left[ \frac{\chi \lambda \ln(1+B_f)}{\rho l c_v} \right]^{1/2} N_{MgO}^{1/3}. \quad (2.46)$$



**Рис. 2.20.** Переход от режима горения «воспламенение–погасание» к колебательному режиму распространения пламени, при увеличении содержания частиц оксида магния в пене: (а) все параметры соответствуют случаю А (рис. 2.19); (б) все параметры соответствуют случаю В (рис. 2.19) [9].



**Рис. 2.21.** Изменение структуры зоны горения при переходе от режима «воспламенение–погасание» к колебательному режиму распространения пламени, обусловленное ростом содержания частиц оксида магния в эмульсии: (а) все параметры соответствуют случаю (а) на рис. 2.20; (б) все параметры соответствуют случаю (б) на рис. 2.19 [9].

Согласно (2.45), предельная скорость пламени увеличивается вместе с концентрацией микрочастиц, что обусловлено более тонким диспергированием капель горючего при распаде пены. Благодаря этому осуществляется переход к осциллирующему режиму распространения пламени при увеличении концентрации микрочастиц в пене (рис. 2.20, сравни случаи а и б).

Представленные на рис. 2.20 экспериментальные данные соответствуют случаю  $\tau_e \gg \tau_{ind}$ , и в соответствии с (2.45) и (2.46) общая скорость горения пены будет зависеть от концентрации частиц оксида магния как,  $S_b \sim N_{MgO}^{1/3}$ .

## Глава 3

### Горение пены с повышенным содержанием воды

#### 3.1. Условие горючести пены

##### *Экспериментальные результаты*

Результаты экспериментов показывают (рис. 3.1), что при массовом содержании воды в эмульсии на уровне 90% вспененная эмульсия сохраняет свойство горючести.

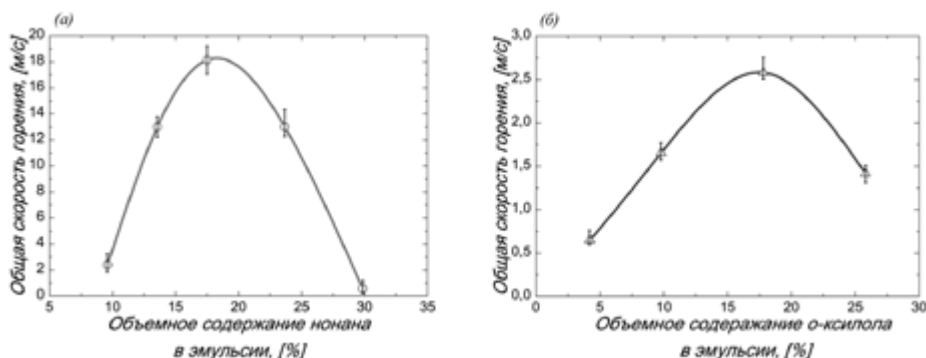


Рис. 3.1. Влияние концентрации углеводорода в эмульсии на общую скорость горения пены.

### Критерий горючести пены при медленном режиме горения

Результаты экспериментов показывают, что даже при значительном содержании воды в пене она не теряет свойство горючести. Условие горючести вспененной эмульсии заключается в том, что при распаде пены в процессе горения должны образовываться капли воды более крупные, чем капли горючего. В силу того, что время испарения капли квадратично зависит от ее диаметра [21], области испарения капель горючего и воды оказываются разделенными в пространстве. При распространении пламени первоначально испаряются и горят в атмосфере кислорода капли горючего (рис. 3.2). Капли воды в основном испаряются в области, занятой продуктами горения, и влияют на процесс горения пены только посредством изменения потерь тепла из фронта пламени. Таким образом, условие горючести пены сводится к следующему условию  $r_o < r_w$ . Если этот критерий не выполняется, то пена теряет свойство горючести.

Распад пены может сопровождаться образованием также эмульсионных капель. Если коэффициент выхода углеводородной капли на межфазную поверхность оказывается больше нуля  $E > 0$  [14], то углеводородные капли будут адсорбироваться на внешней поверхности эмульсионной капли (рис. 3.2). При попадании такой капли в конвективно-диффузионную зону пламени

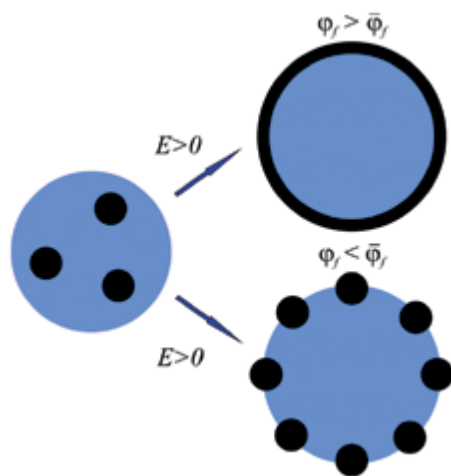


Рис. 3.2. Структура эмульсионной капли.

первоначально испаряется и горит углеводород, а на последующей стадии в области продуктов горения испаряется вода. Благодаря такой последовательности процессов испарения, становится возможным горение эмульсионных капель даже при значительном содержании воды. Рассмотрим конкретные примеры. Для гептана коэффициент выхода равен  $E = 3.5 \text{ мН/м} > 0$ , поэтому при распаде пены на основе гептана образуются двухслойные эмульсионные капли. Аналогичный результат имеет место и для гексана  $E = 16.3 \text{ мН/м} > 0$ . Поэтому для обоих типов углеводородов возможно горение вспененной эмульсии при значительном содержании воды [5,7].

При условии справедливости неравенства  $E > 0$ , в зависимости от объемного содержания углеводородной фазы в эмульсии, возможно формирование эмульсионных капель двух видов. Если объемное содержание углеводорода в эмульсии превышает некоторый критический уровень  $\varphi_f > \bar{\varphi}_f$ , то вся внешняя поверхность капли покрывается слоем углеводорода (рис. 3.2), а при выполнении обратного неравенства  $\varphi_f < \bar{\varphi}_f$  лишь на определенной части поверхности эмульсионной капли будут распределены капли углеводорода (рис. 3.2).

Если выполняется условие  $\varphi_f \ll 1$ , то можно показать, что [7]

$$\bar{\varphi}_f \sim \frac{r_o}{r_d}. \quad (3.1)$$

Критическое содержание углеводорода в эмульсии зависит от соотношения радиусов капель воды и углеводорода (3.1). Таким образом, условие горючести пены при медленном режиме распространения пламени сводится к следующей совокупности критериев

$$\begin{aligned} r_o &< r_w, \\ E &> 0, \\ \varphi_f &> \bar{\varphi}_f. \end{aligned} \quad (3.2)$$

### *Критерий горючести пены при взрывном вскипании*

Ускоренный режим распространения пламени в пене обусловлен взрывным вскипанием жидкой фазы. В процессе взрывного вскипания, под действием динамического напора пара  $\rho_v \omega^2$ , осуществляется дробление капель воды. Исходя из баланса сил, способствующих как дроблению, так и стабилизации капли

$$\rho_v \omega^2 \sim \frac{\sigma_w}{r_w}, \quad (3.3)$$

можно определить размер капель воды, которые образуются при распаде пены. Аналогичное соотношение имеет место и для капель горючего

$$\rho_v \omega^2 \sim \frac{\sigma_o}{r_o}. \quad (3.4)$$

Из (3.3) и (3.4) следует выражение, которое связывает радиусы капель горючего и воды, образующиеся при взрывном вскипании жидкости

$$\frac{r_w}{r_o} = \frac{\sigma_w}{\sigma_o}. \quad (3.5)$$

Обычно время испарения для капель воды оказывается в 2–3 раза больше, чем для капель горючего, поэтому вспененная эмульсия даже при высоком содержании воды сохраняет свойство горючести при реализации ускоренного режима распространения пламени.

## 3.2. Колебательный режим распространения пламени

### *Диспергирование жидкой фазы пены*

Если распад пены при горении осуществляется в результате механизма взрывного вскипания, то размер образующихся капель воды будет зависеть не от структурных параметров пены, а от интенсивности взрывного вскипания. Так, из экспериментальных результатов следует (рис. 3.3), что при увеличении общей скорости горения пены средний диаметр капель воды уменьшается. Обусловлено это ростом интенсивности взрывного вскипания жидкой фазы пены.

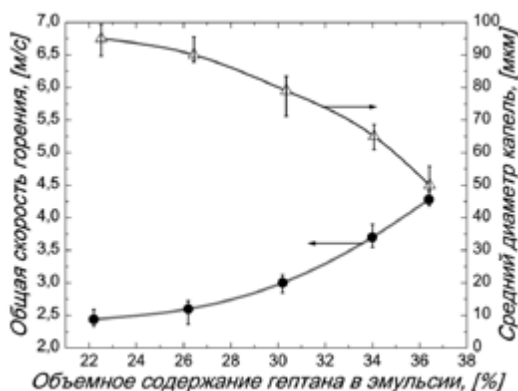


Рис. 3.3. Зависимость среднего диаметра капель воды от общей скорости горения пены.

### *Механизм возникновения колебательного режима распространения пламени*

В разделе 2.3 анализировался механизм возникновения колебаний скорости пламени, связанный с неполным испарением капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени. Здесь рассматривается альтернативный механизм возникновения осцилляций скорости распространения пламени, характерный для вспененных эмульсий с высоким содержанием воды.

Осцилляции скорости распространения пламени могут быть связаны с фактом, что вместе с увеличением скорости распространения пламени уменьшается размер капель воды. Сущность этого явления состоит в следующем: рост скорости пламени сопровождается уменьшением диаметра капель воды, которые образуются при распаде пены, что приводит к увели-

чению интенсивности их испарения [33]. В итоге, температура в зоне горения снижается, уменьшается интенсивность взрывного вскипания, а вместе с ней и скорость распространения пламени. Снижение интенсивности взрывного вскипания приводит к увеличению диаметра капель воды и, как следствие, к повышению температуры в зоне горения, что в дальнейшем способствует повторному ускорению пламени.

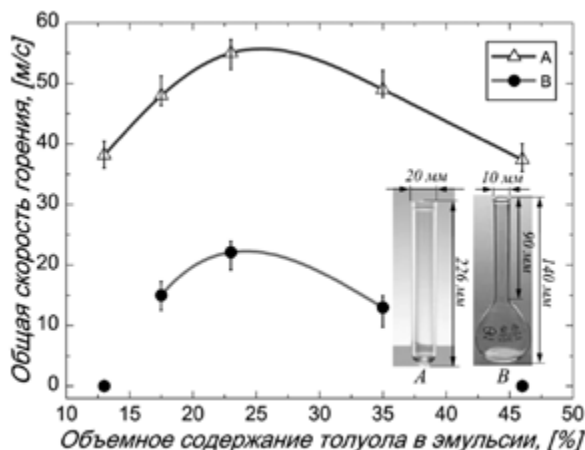
## Глава 4

### Методы управления скоростью распространения пламени во вспененной эмульсии

#### 4.1. Влияние диаметра трубки

##### *Экспериментальные факты*

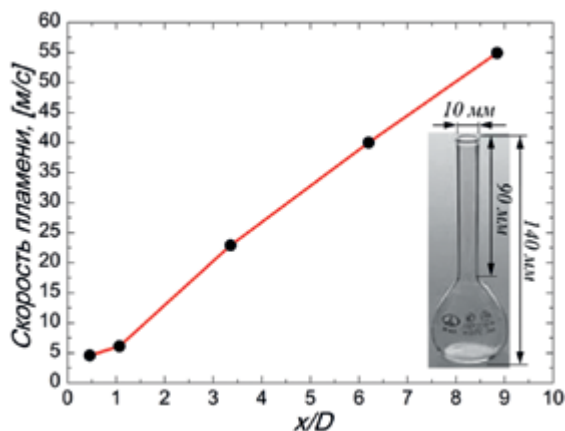
Одним из возможных методов регулирования скорости распространения пламени в пене является изменение диаметра трубки [8]. На рис. 4.1 представлены графики зависимостей общей скорости горения пены от объемного содержания толуола в эмульсии для трубок с различным диаметром. Нулевое значение скорости пламени соответствует негорючей пене.



**Рис. 4.1.** Влияние диаметра трубки на общую скорость распространения пламени [8].

Относительно высокие значения общей скорости горения пены свидетельствуют о реализации здесь ускоренного режима распространения пламени. Например, после поджигания горючей пены на основе толуола у открытого конца трубки скорость распространения пламени непрерывно

возрастала от 5 до 55 м/с (рис. 4.2). В дополнение к этому, формирование очагов горения в несгоревшей пене (рис. 4.3) убедительно свидетельствует в пользу того, что основную роль в ускоренном режиме распространения пламени играет взрывное вскипание жидкой фазы.



**Рис. 4.2.** Ускорение пламени в полукоткрытой трубке (кратность пены 10.5, общая скорость горения пены 22.1 м/с) [8].

**Рис. 4.3.** Структура зоны горения при ускоренном режиме распространения пламени в пене на основе толуола в трубке диаметром 20 мм (кратность пены 8.6; общая скорость горения пены 38.2 м/с) [8].



## Феноменологическая теория

Диаметр трубки влияет на скорость пламени посредством изменения тепловых потерь в стенку трубки и гидравлического сопротивления. При взрывном вскипании жидкой фазы скорость движения реагирующей смеси связана с давлением пара соотношением:

$$\Delta p \sim \frac{v \mu_f l}{D^2}. \quad (4.1)$$

По порядку величины скорость распространения пламени соответствует скорости выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании жидкой фазы пены

$$S_0 \sim v. \quad (4.2)$$

Исходя из комбинации соотношений (2.38), (4.1) и (4.2), можно получить оценку для скорости распространения пламени в трубке



$$S_b \sim \frac{\Delta p^{1/2} D}{\rho_w^{1/2} r_w} \quad (4.3)$$

Проведем численную оценку. Если перегрев воды в момент вскипания достигнет значения  $3^\circ\text{C}$ , то избыточное давление пара составит  $\Delta p = 10^4$  Па, а при  $D = 10^{-2}$  м,  $\rho_w = 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $r_w = 300$  мкм скорость распространения пламени во вспененной эмульсии достигнет значения  $S_b \approx 100$  м/с.

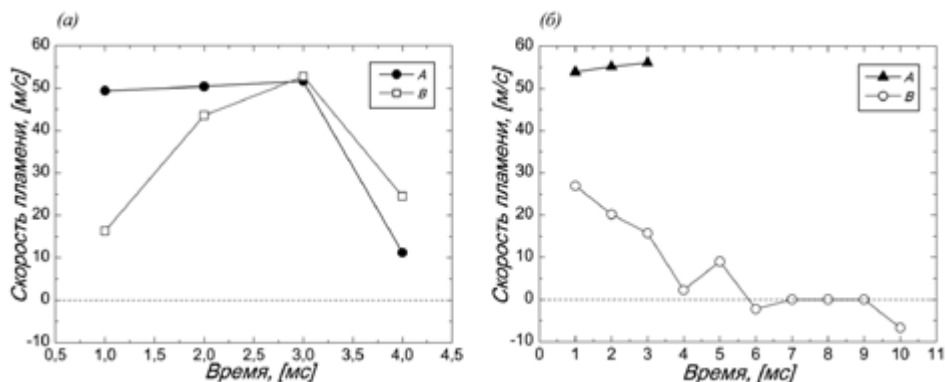
Из соотношения (4.3), с учетом (2.18) и (2.19), следует выражение для оценки скорости распространения пламени во вспененной эмульсии [8]

$$S_b \sim \frac{L_w^{1/2} \rho_v^{1/2} \alpha^{1/2} D}{T_s^{1/2} \rho_w^{1/2} r_w} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{6RT_f}\right). \quad (4.4)$$

Согласно (4.4) с увеличением диаметра трубки скорость распространения пламени возрастает ( $S_b \sim D$ ) в силу снижения гидравлических потерь при движении реагирующей смеси, а также за счет увеличения температуры во фронте пламени  $S_b \sim \exp(-E_a/(6RT_f))$  из-за уменьшения тепловых потерь в стенку.

## 4.2. Влияние спирали Щелкина

При горении газовой смеси скорость распространения пламени можно изменять в весьма широком диапазоне путем установки препятствий внутри трубки [29]. Аналогичное влияние оказывают препятствия внутри трубки на скорость пламени в пене [8]. На рис. 4.4 сравниваются графики зависимостей для скорости распространения пламени от времени в гладкой трубке и трубке, на внутренней поверхности которой была установлена спираль Щелкина [8].



**Рис. 4.4.** Влияние проволочной спирали на скорость распространения пламени в пене: А – гладкая трубка; В – трубка со спиралью. (а) Объемное содержание толуола в эмульсии 37.7%; (б) 23.3% [8].

При горении бедной пены присутствие проволочной спирали на внутренней поверхности трубки приводит к погасанию пламени, хотя в гладкой трубке

с тем же составом пены наблюдается ускоренный режим распространения пламени (рис. 4.4 б). Во всем исследованном диапазоне составов пены спираль Щелкина всегда способствует уменьшению общей скорости горения (рис. 4.5).

Влияние спирали на скорость распространения пламени в пене обусловлено рядом факторов. Во-первых, спираль способствует увеличению гидравлического сопротивления и, как следствие, торможению реагирующей смеси. Кроме того, проволоочная спираль способствует росту интенсивности турбулизации в зоне горения, локальному погасанию пламени, а, следовательно, уменьшению эффективной объемной скорости тепловыделения.

Установка препятствий внутри трубки является эффективным методом регулирования скорости распространения пламени в пене. Важно отметить при этом, что этот метод не влияет на устойчивость горючей пены. Существенным недостатком метода является сужение пределов распространения пламени.

### 4.3. Влияние твердых микрочастиц

Скорость горения пены можно регулировать в весьма широком диапазоне посредством использования инертных в химическом отношении твердых микрочастиц [5,6]. Так, с увеличением содержания частиц  $MgO$  в эмульсии, общая скорость горения пены возрастает (рис. 4.6). Механизм влияния частиц весьма неоднозначный. С одной стороны, твердые частицы могут способствовать при определенных условиях увеличению кратности пены [5]. Связано это с дополнительной стабилизацией пены за счет формирования несжимаемой брони из частиц вокруг пузырей и замедлением истечения жидкой фазы. Отметим, что общая скорость горения вспененной

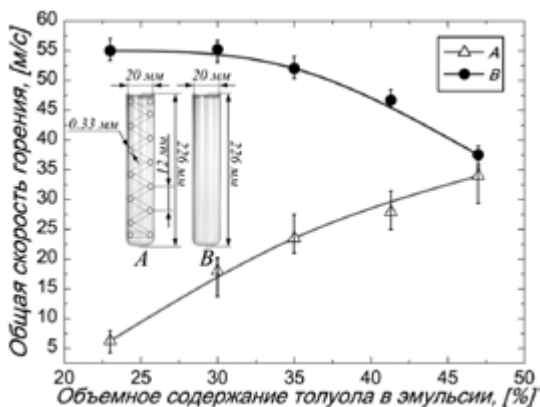


Рис. 4.5. Влияние спирали на общую скорость горения пены [8]: А – гладкая трубка; В – трубка со спиралью.

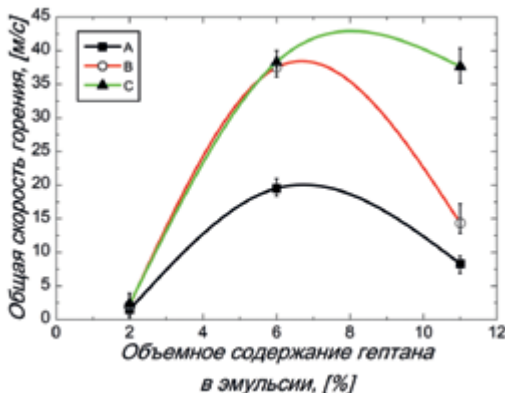


Рис. 4.6. Влияние частиц оксида магния на общую скорость горения пены [5]. (А) Содержание  $MgO$  в эмульсии 0 г/л; (В) 8.8 г/л; (С) 17.7 г/л.

эмульсии зависит от кратности пены, но это влияние носит немонотонный характер (рис. 4.7). Тот факт, что общая скорость горения пены увеличивается вместе с кратностью пены, представляется достаточно очевидным. Ведь с ростом кратности пены снижается содержание воды в единице объема горючей смеси, что способствует уменьшению тепловых потерь во фронте пламени. За счет снижения тепловых потерь увеличивается температура во фронте пламени, а вместе с ней и скорость распространения пламени. Однако, с данной позиции невозможно обосновать экспериментальный факт роста общей скорости горения пены при уменьшении ее кратности (случай А, рис. 4.7).

Для обоснования подобных экспериментальных результатов необходимо обратиться к графикам зависимостей скорости распространения пламени от времени (рис. 4.8). Отсюда видно, что с ростом концентрации частиц оксида магния наблюдается переход от осциллирующего режима распространения пламени к ускоренному.

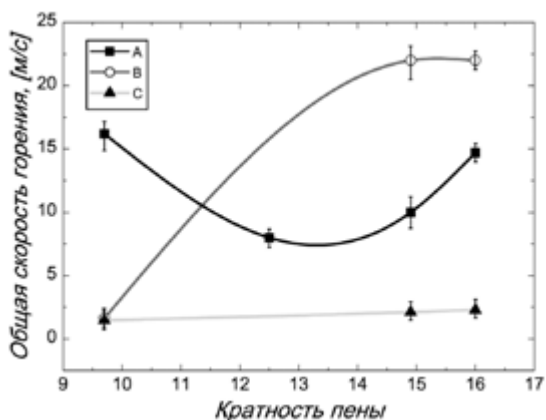


Рис. 4.7. Зависимость общей скорости горения пены от ее кратности: (А) объемное содержание гептана в эмульсии 17.7 %; (В) 34.9%; (С) 2.1% [5].

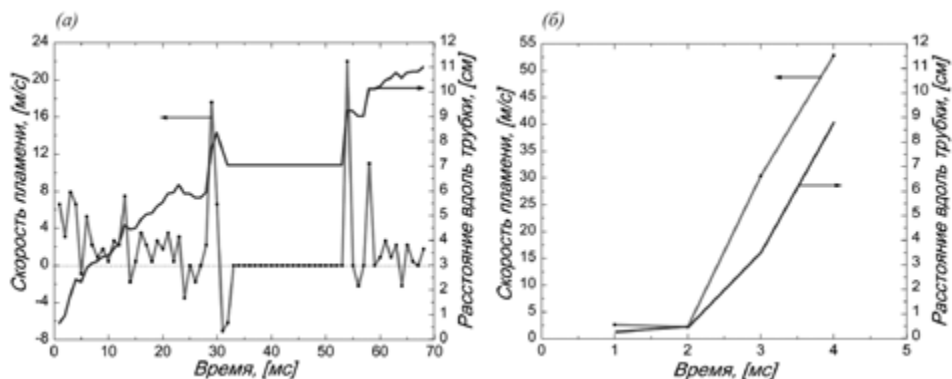


Рис. 4.8. Смена режимов горения пены с ростом содержания частиц оксида магния в эмульсии (объемное содержание гептана в эмульсии 34.9%): (а) содержание частиц MgO в эмульсии 0 г/л, общая скорость горения пены 1.6 м/с, кратность пены 11.9; (б) 7 г/л, 22 м/с, 12.9 [5].

В разделе 2.4 анализировалась роль микрочастиц оксида магния при горении пены в режиме «воспламенение–погасание». Основная роль частиц оксида магния при этом сводится к дроблению капель горючего при взрывном распаде пены. При этом оказывается, что  $d_d \sim N_{MgO}^{-1/3}$ . Рассмотрим кон-

кретный пример: плотность оксида магния равна  $3580 \text{ кг/м}^3$ , и при его содержании в эмульсии  $10 \text{ г/л}$  и среднем диаметре частиц  $1 \text{ мкм}$  характерное расстояние между центрами нуклеации составит примерно  $10 \text{ мкм}$ . Таким образом, если начальный диаметр капель горючего в эмульсии был равен  $40 \text{ мкм}$ , то при вскипании жидкой фазы пены диаметр образующихся капель горючего в аэрозоле снижается до  $10 \text{ мкм}$ .

При увеличении концентрации частиц  $MgO$  в пене наблюдается переход от осциллирующего режима распространения пламени к ускоренному (рис. 4.8, сравни *a* и *б*). Возникновение осциллирующего режима горения пены обусловлено неполным испарением капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени [4]. С ростом концентрации частиц  $MgO$  в пене увеличивается значение скорости пламени  $\bar{S}_b \sim d_d^{-1} \sim N_{MgO}^{1/3}$ , соответствующее началу неполного испарения капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени, и в определенный момент начинает выполняться условие  $\bar{S}_b < \bar{S}_b^*$ . В этом случае осциллирующий режим распространения пламени сменяется на ускоренный.

При увеличении концентрации  $MgO$  влияние частиц на общую скорость горения пены вырождается (рис. 4.9, случай А). Обусловлено это тем, что с ростом скорости распространения пламени главную роль при фрагментации капель горючего начинает играть интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы. В этом случае размер капель горючего в аэрозоле можно оценить исходя, из баланса сил:

$$\rho_g \omega^2 \approx \frac{2\sigma_o}{r_f}. \quad (4.5)$$

При ускорении пламени скорость выброса реагирующей смеси близка к скорости пламени  $\omega \approx S_b$ . В противоположном предельном случае, когда интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы пены мала, характерный размер капель горючего в аэрозоле будет зависеть от концентрации частиц оксида магния в эмульсии:

$$r_f \sim N_{MgO}^{-1/3}. \quad (4.6)$$

Размер капель горючего в аэрозоле определяется интенсивностью взрывного вскипания жидкой фазы пены, если выполняется критерий:

$$S_b > \sqrt{\frac{\sigma_o N_{MgO}^{1/3}}{\rho_g}}. \quad (4.7)$$

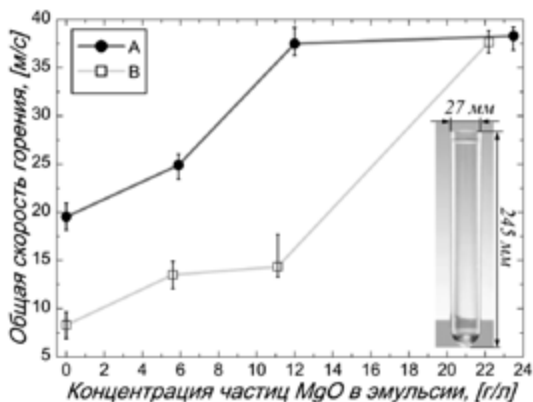


Рис. 4.9. Влияние концентрации частиц оксида магния на общую скорость горения пены [5]. (А) Объемное содержание гептана в эмульсии 5.9%; (В) 11.1%.

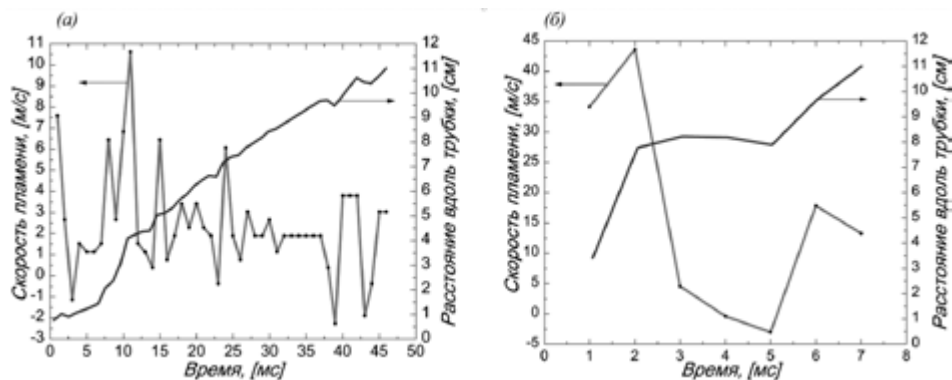
При выполнении критерия (4.7) роль частиц оксида магния вырождается. За счет использования частиц оксида магния скорость горения пены можно изменять лишь в определенном диапазоне. Вместе с тем отметим, что это один из наиболее эффективных методов регулирования процесса горения, причем, он не влечет за собой существенного изменения пределов распространения пламени.

#### 4.4. Влияние стабилизатора на горение вспененных эмульсий

Любая пена по своей природе неустойчива в силу избыточного значения поверхностной энергии [13], поэтому существование пены невозможно без использования поверхностно-активных веществ. Распад пены осуществляется вследствие гравитационного истечения жидкой фазы из пены и старения пены за счет газообмена между пузырями различного диаметра. Для снижения скорости усадки пены используют различные типы стабилизаторов (анионные, катионные, неионогенного типа и твердые частицы), которые замедляют процессы, ответственные за разрушение пены. Помимо того, что стабилизатор влияет на устойчивость вспененной эмульсии, он играет важную роль и при определении скорости распространения пламени в пене.

##### *Влияние типа стабилизатора*

В зависимости от типа стабилизатора скорость распространения пламени в пене может изменяться в весьма широком диапазоне (рис. 4.10, сравни а и б). Детергент принадлежит к классу смешанных стабилизаторов, в состав которого входят анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества, а сульфенол – это стабилизатор анионного типа. Отметим, что кратность пены в обоих случаях была практически одинаковой, тем не менее, общая скорость горения пены возросла почти в 6 раз при замене детергента на сульфенол.



**Рис. 4.10.** Роль стабилизатора на процесс горения пены (объемное содержание о-ксилола 11.6%): (а) стабилизатор пены – детергент, кратность пены 10.8; (б) сульфенол, 8.8 [5].

Из сопоставления этих результатов с данными по устойчивости пены (рис. 4.11) можно сделать вывод, что в менее устойчивой пене пламя распространяется с большей скоростью. Одна из возможных причин этого явления состоит в том, что менее устойчивая пена оказывает более слабое сопротивление потоку реагирующей смеси [22], что способствует увеличению скорости выброса реагирующей смеси, а, следовательно, и скорости распространения пламени в пене.

Скорость распространения пламени в пене весьма чувствительна к размеру капель углеводорода, которые образуются при распаде пены. В свою очередь, дисперсный состав капель зависит от того, в какой из перегретых жидких фаз образуются паровые зародыши. Если паровые зародыши образуются преимущественно внутри капель углеводорода ( $\sigma_w > \sigma_o + \sigma_{wo}$ ) [28], то при вскипании жидкой фазы пены образуются более мелкие капли горючего по сравнению со случаем, когда зародыши образуются, например, на границе раздела двух жидкостей ( $\sigma_{wo} > \sigma_w - \sigma_o$ ) [28]. В пене с сульфоновом сверхкритические зародыши преимущественно образуются внутри капель о-ксилола, а при использовании детергента – на границе раздела жидкостей о-ксилол/вода [5], поэтому можно ожидать, что распад пены с сульфоновом сопровождается образованием более мелких капель о-ксилола, что в итоге способствует повышению общей скорости горения пены. Обусловлено это тем, что при уменьшении диаметра капель углеводорода увеличивается значение скорости пламени (2.29), соответствующее переходу от его ускорения к торможению.

#### *Влияние концентрации стабилизатора*

Зависимость общей скорости горения пены от концентрации стабилизатора в эмульсии имеет максимум (рис. 4.12). При этом зависимость кратности пены от концентрации стабилизатора также проходит через максимум. Отсюда следует вывод, что с ростом кратности пены скорость распространения пламени в пене увеличивается.

При увеличении кратности пены уменьшается массовая доля воды в единице объема аэрозоля. Это способствует снижению тепловых потерь во

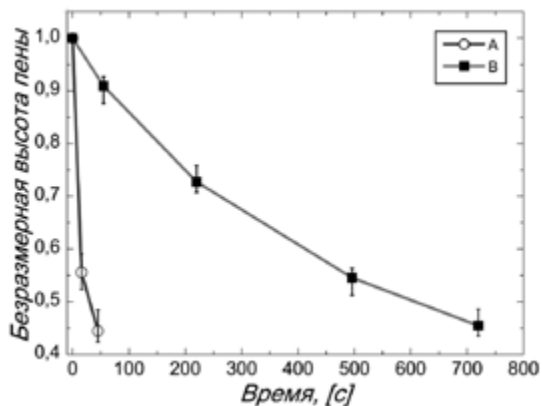


Рис. 4.11. Влияние типа стабилизатора на скорость усадки пены: (A) стабилизатор пены – сульфоновый; (B) детергент [5].

фронте пламени, связанных с испарением капель воды, и повышению температуры. За счет роста температуры во фронте пламени возрастает интенсивность выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании жидкой фазы пены, что и является основной причиной повышения скорости распространения пламени в пене при увеличении ее кратности.

При низких концентрациях стабилизатора в растворе (кратность пены мала) в пене наблюдается погасание пламени (рис. 4.12). После поджигания вспененной эмульсии пилотным пламенем формируется волна горения, однако, если в процессе ускорения скорость пламени возрастает до некоторого критического уровня, то пламя гаснет (рис. 4.13). Причины этого явления обусловлены тем, что при пониженной кратности пены (много воды в единице объема аэрозоля) тепловые потери во фронте пламени значительны, а его ускорение сопровождается образованием более мелких капель воды (3.3), и, в силу роста тепловых потерь, пламя гаснет.

Тот факт, что зависимость кратности пены от концентрации стабилизатора имеет максимум (рис. 4.12), обусловлен эффектом Гиббса-Марангони [13]. Сущность этого эффекта состоит в том, что при более высокой способности к восстановлению пленок жидкости между пузырями пена оказывается более устойчивой. Так, при низкой концентрации стабилизатора в растворе, в местах утонения пленок жидкости (рис. 4.14 а) возникает значительный градиент поверхностного натяжения. В связи с этим индуцированный поток жидкости в пленке очень мал, а, следовательно, первоначальная толщина пленки не может восстановиться.

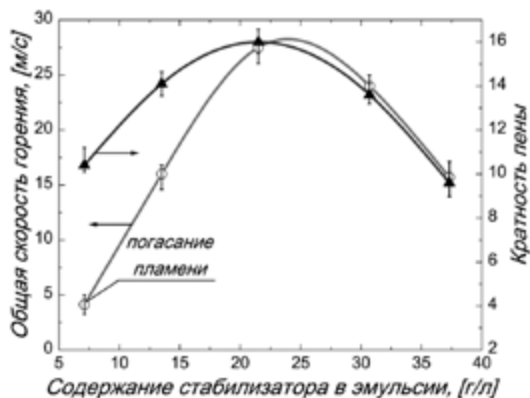


Рис. 4.12. Влияние концентрации стабилизатора на общую скорость горения пены и ее кратность (объемная доля гептана в эмульсии 30.3%) [6].

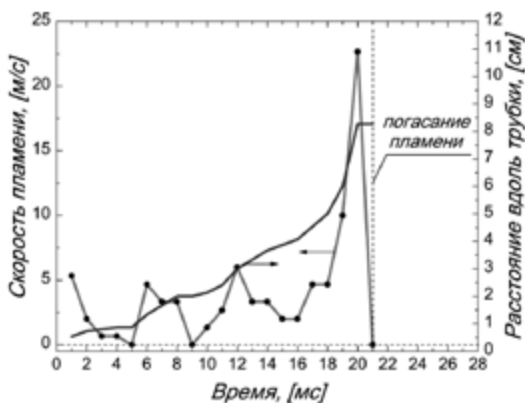


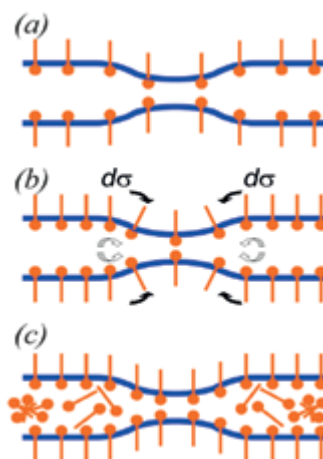
Рис. 4.13. Ускорение пламени, которое заканчивается его погасанием (объемное содержание гептана в эмульсии 20.8%) [6].

В итоге пленка рвется. При промежуточной концентрации стабилизатора возникает значительный градиент концентрации стабилизатора в местах утонения пленки (рис. 4 б), а вместе с ним и более существенный градиент поверхностного натяжения. Это приводит к более значительному притоку жидкости в местах утонения пленки и в результате к ее восстановлению. При высоких концентрациях стабилизатора градиент поверхностного натяжения нивелируется слишком быстро вследствие быстрой диффузии стабилизатора из объема жидкости на ее поверхность (рис. 4 в). В итоге приток жидкости к местам утонения пленки не возникает. В свою очередь, при прочих равных условиях при химическом методе вспенивания в более устойчивой пене можно достигнуть больших значений кратности пены.

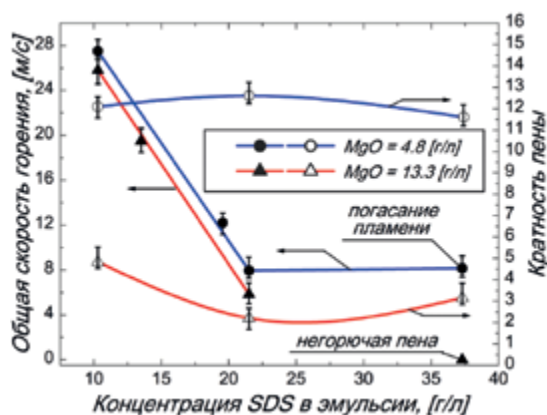
*Совместное влияние стабилизатора и твердых микрочастиц*

Влияние содержания стабилизатора в эмульсии на процесс горения пены, при наличии твердых микрочастиц, может иметь свои существенные особенности по сравнению со случаем без частиц [6]. Так, при наличии частиц  $MgO$  в пене с ростом концентрации стабилизатора наблюдается уменьшение общей скорости горения пены, а при достижении определенного критического значения (37 г/л) даже погасание пламени (рис. 4.15). Эти экспериментальные результаты существенно отличаются от случая, когда в пене отсутствуют твердые микрочастицы (рис. 4.12).

Обосновать подобные результаты можно, исходя из анализа влияния стабилизатора на дисперсионный состав капель воды, которые образуются при распаде пены. Если



**Рис. 4.14.** Схематическое изображение процесса восстановления жидкой пленки между пузырями в пене (эффект Гиббса-Марангони): (а) низкая концентрация стабилизатора в растворе; (б) оптимальная концентрация стабилизатора в растворе; (в) повышенная концентрация стабилизатора в растворе.



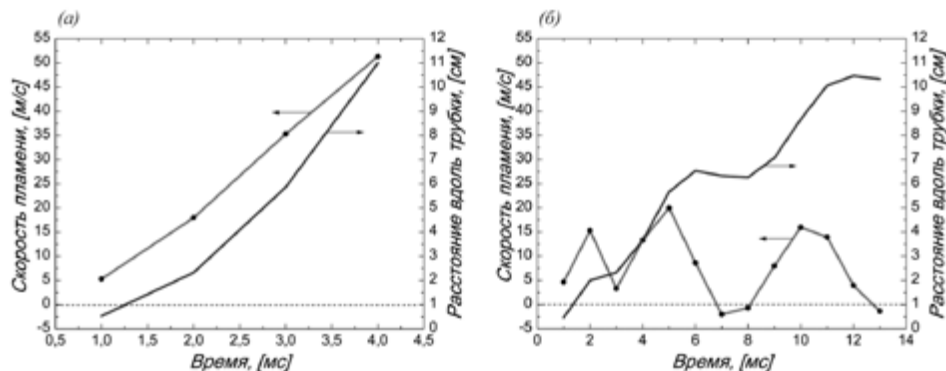
**Рис. 4.15.** Влияние концентрации стабилизатора на общую скорость горения пены и ее кратность (объемное содержание гептана в эмульсии 19.3%)



при распаде пены образуются более мелкие капли воды, то они, за счет более высокой скорости испарения, способствуют уменьшению температуры во фронте пламени, а при достижении определенных критических условий даже погасанию пламени. При увеличении концентрации стабилизатора в растворе пена распадается с образованием более мелких капель воды. Поэтому с ростом концентрации стабилизатора наблюдается переход от ускоренного режима горения пены (рис. 4.16 а) к режиму с погасанием пламени (рис. 4.16 б). При наличии частиц в пене кратность пены не оказывает столь решающего влияния на размер капель воды, которые образуются при распаде пены.

Модификацию структуры зоны горения для различных концентраций стабилизатора можно проследить при анализе фотографий (рис. 4.17). При увеличении концентрации стабилизатора структура зоны горения становится более неоднородной, что обусловлено локальным погасанием пламени за счет более интенсивного испарения капель воды. При высокой концентрации стабилизатора в пене этот процесс может приводить даже к глобальному погасанию пламени (рис. 4.17 б).

Экспериментальные данные для усадки пены с частицами  $MgO$  в зависимости от концентрации стабилизатора представлены на рис. 4.18. Отметим, что существует оптимальная концентрация стабилизатора, соответствующая наиболее устойчивой пене (рис. 4.18), что связано с эффектом Гиббса-Марангони [13]. Использование частиц  $MgO$  способствует некоторой дестабилизации горючей пены (сравни рис. 4.18 а и рис. 4.18 б) из-за того, что частицы оксида магния образуют агломераты, которые способствуют разрушению пленок жидкости между пузырями в пене.



**Рис. 4.16.** Переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему при увеличении концентрации стабилизатора (додецилсульфат натрия) в растворе. Содержание стабилизатора в случае (а) меньше, чем в случае (б) [6].

В заключении этого раздела следует отметить, что путем выбора концентрации стабилизатора можно регулировать скорость распространения пламени в пене в весьма широком диапазоне. Недостатком этого метода является существенная зависимость устойчивости пены и пределов горения от концентрации стабилизатора.

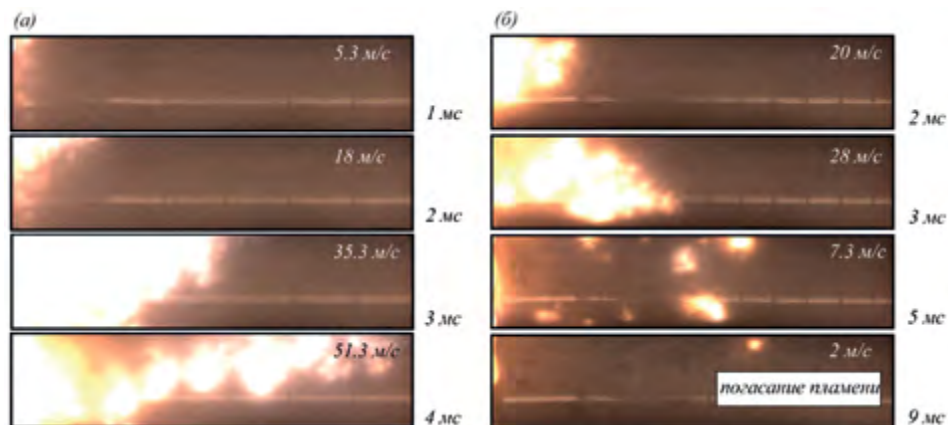


Рис. 4.17. Влияние концентрации стабилизатора на структуру зоны горения пены. Содержание стабилизатора в случае (а) меньше, чем в случае (б) [6].

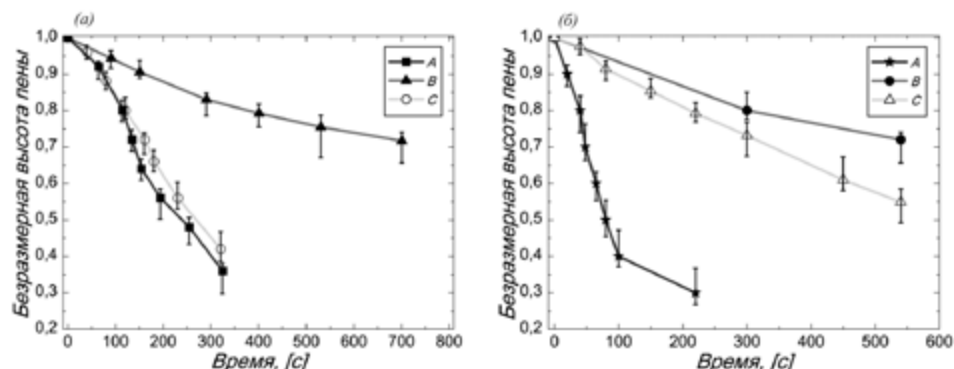
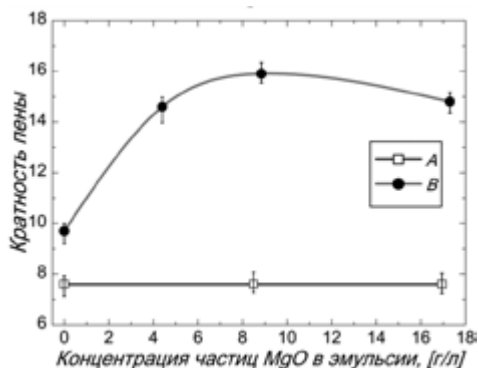


Рис. 4.18. Усадка вспененной эмульсии в поле силы тяжести: (а) содержание частиц оксида магния в эмульсии 4.4 г/л; (б) 13.3 г/л. Распределение концентрации стабилизатора выглядит следующим образом:  $A < B < C$  [6].

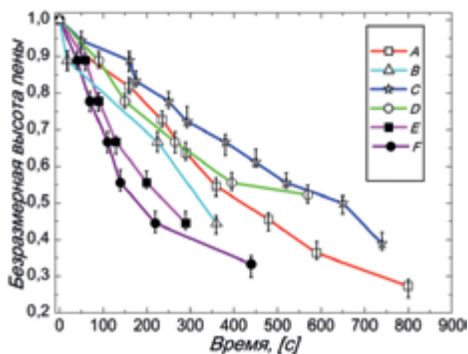
#### 4.5. Влияние глицерина на горение вспененной эмульсии

Глицерин, как и всякий спирт, является антивспенивающим агентом и способствует усадке пены. Путем добавления спирта в эмульсию можно существенно образом изменять кратность вспененной эмульсии (рис. 4.19, сравни *A* и *B*). Кроме того, использование глицерина во вспененной эмульсии способствует ее дестабилизации (рис. 4.20) [6].

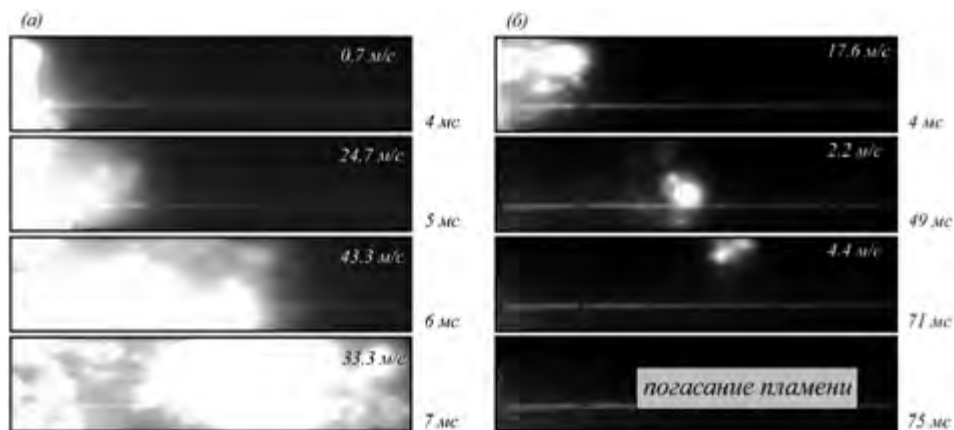
Из-за уменьшения кратности пены возрастает содержание воды в единице объема пены, что приводит к реализации условий, способствующих погасанию пламени (рис. 4.21). Использование глицерина рационально в тех случаях, когда необходимо снизить кратность пены.



**Рис. 4.19.** Зависимость кратности пены от содержания глицерина (объемное содержание гептана в эмульсии 17.7%). Объемное содержание глицерина в эмульсии – (A) 4.2%; (B) 0% [6].



**Рис. 4.20.** Усадка вспененной эмульсии в поле силы тяжести (объемное содержание гептана в пене 17.7%): (A) содержание частиц оксида магния в эмульсии 0 г/л, объемное содержание глицерина в эмульсии 0%; (B) 4.4 г/л, 0%; (C) 9.8 г/л, 0%; (D) 0 г/л, 4.2%; (E) 8.5 г/л, 4.2%; (F) 16.9 г/л, 4.2% [6].



**Рис. 4.21.** Структура зоны горения (объемное содержание гептана в эмульсии 17.7%): (а) объемное содержание глицерина в эмульсии 0%, кратность пены 9.7; (б) 4.2%, 7.6 [6].

## Глава 5

Влияние метода изготовления эмульсии  
на горение пены

## 5.1. Методы изготовления эмульсии и свойства пены

Эмульсификация – это процесс диспергирования одной несмешивающейся жидкости в другой. Эмульсификация представляет собой первую стадию технологического процесса получения горючей вспененной эмульсии (рис. 1.2). В зависимости от метода изготовления эмульсии конечные свойства горючей пены могут весьма существенно отличаться друг от друга [7]. Это связано с изменением среднего диаметра углеводородных капель в эмульсии и функции распределения капель по диаметру. В качестве основных способов изготовления

эмульсии обычно применяется механическое перемешивание смеси с помощью мешалки (рис. 5.1 а) или ультразвуковое облучение (рис. 5.1 б).

В случае применения механического метода перемешивания смеси дробление углеводородных капель осуществляется в турбулентном слое позади лопасти мешалки [30]. При этом диаметр углеводородных капель определяется в основном интенсивностью диссипации турбулентной энергии позади лопасти мешалки [31]:

$$r_o \sim (\sigma_{w/o} / \rho_w)^{3/5} \varepsilon^{-2/5}. \quad (5.1)$$

Диссипация турбулентной энергии зависит от частоты оборотов мешалки  $\omega$ , диаметра  $D$  и высоты лопасти  $h$  [30]:

$$\varepsilon \sim \frac{D^3 \omega_b^3}{h}. \quad (5.2)$$

Исходя из (5.1) и (5.2) следует, что для уменьшения диаметра капель в эмульсии, необходимо повышать частоту оборотов мешалки и размах лопастей. При вращении мешалки эмульсия в реакторе участвует в сложном циркуляционном движении [30]. Дробление капель осуществляется в основном

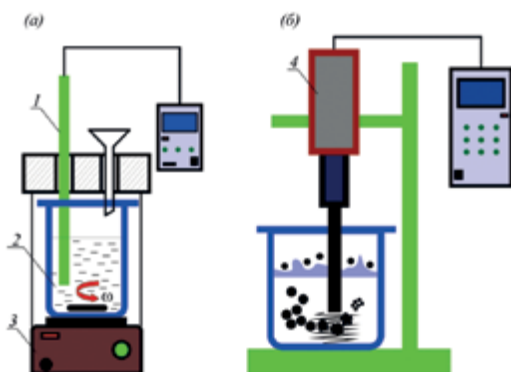
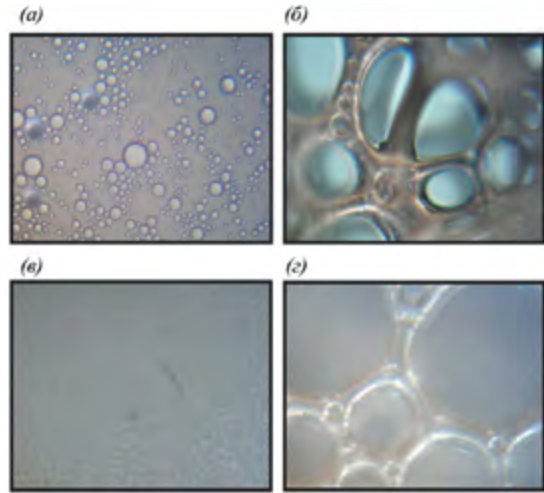


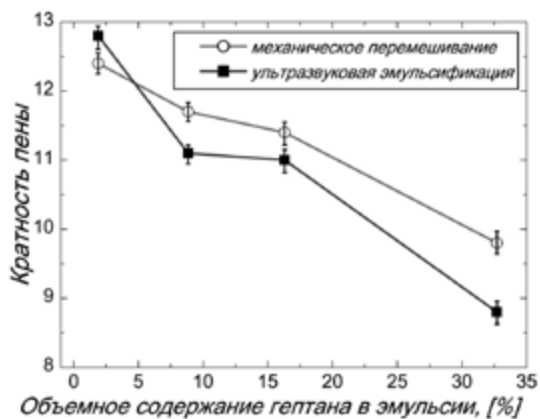
Рис. 5.1. (а) Схема установки для получения эмульсии методом механического перемешивания: 1 – термостат; 2 – емкость с эмульсией; 3 – магнитная мешалка. (б) Схема установки для получения эмульсии методом ультразвуковой обработки: 4 – генератор ультразвука.

в турбулентном следе за лопастью, а в циркуляционной зоне реактора протекают процессы коалесценции капель, поэтому даже при значительном увеличении времени и частоты оборотов мешалки невозможно снизить размер капель в эмульсии ниже определенного значения. Наиболее удобно для уменьшения размера капель использовать метод ультразвуковой эмульсификации. Механизмы дробления капель углеводорода в эмульсии при ультразвуковой обработке или механическом перемешивании существенно отличаются друг от друга. Дробление капель при ультразвуковом облучении эмульсии основано на кавитации жидкости и развитии на межфазной поверхности неустойчивости Рэлея-Тейлора [35]. С помощью ультразвуковой обработки эмульсии можно добиться существенного уменьшения размера капель при меньших энергетических затратах по сравнению с методом механического перемешивания. Фотографии эмульсии и пены, полученные двумя различными методами, представлены на рис. 5.2.

Любая пена по своей природе неустойчива, поэтому при использовании вспененной эмульсии в качестве топлива возникает важный вопрос о ее устойчивости. В состав горючей пены входят капли углеводорода, которые являются антивспенивающим агентом. Именно поэтому увеличение содержания гептана в эмульсии, при прочих равных условиях, спо-



**Рис. 5.2.** (а) Микрофотография эмульсии, полученной методом механического перемешивания; (б) микрофотография вспененной эмульсии, полученной на основе эмульсии (а); (в) микрофотография эмульсии, полученной методом ультразвуковой обработки; (г) микрофотография вспененной эмульсии, полученной на основе эмульсии (в).



**Рис. 5.3.** Зависимость кратности пены от объемного содержания гептана в эмульсии, полученной двумя различными методами [7].

способствует снижению кратности пены, полученной химическим методом (рис. 5.3). Связано это с тем, что капли гептана способствуют разрушению пленок жидкости между пузырями. Результаты экспериментов показывают, что при ультразвуковой обработке кратность пены уменьшается незначительно (рис. 5.3). Обусловлено это тем, что ультразвуковая эмульсификация приводит к уменьшению среднего размера углеводородных капель от 40 мкм до 5 мкм, а, следовательно, способствует увеличению численной плотности капель в эмульсии при фиксированном объемном содержании углеводорода. В силу роста числа углеводородных капель возрастает количество распавшихся пленок жидкости между пузырями, потому кратность пены уменьшается (рис. 5.3).

## 5.2. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на скорость распространения пламени в пене

Результаты экспериментов показывают, что во всем исследуемом диапазоне концентраций гептана в эмульсии (рис. 5.4) скорость распространения пламени в пене, изготовленной с помощью метода механического перемешивания, оказывается выше, чем в пене, изготовленной с помощью ультразвуковой обработки. В последнем случае концентрационные пределы распространения пламени значительно сужаются. Так при объемном содержании гептана в эмульсии 1.9% и 32.7% пена теряет свойства горючести, хотя в пене, полученной с помощью механического перемешивания, все еще возможно распространение пламени (рис. 5.5).

В зависимости от выбора метода эмульсификации скорость распространения пламени в пене может изменяться более чем на порядок величины (рис. 5.4), что свидетельствует о смене режимов горения пены. Действительно, из рис. 5.6 а следует, что во вспененной эмульсии, изготовленной с помощью механического перемешивания, наблюдается ускоренный режим распространения пламени, а пена, полученная с применением ультразвука, демонстрировала осциллирующий режим распространения пламени (рис. 5.6 в).

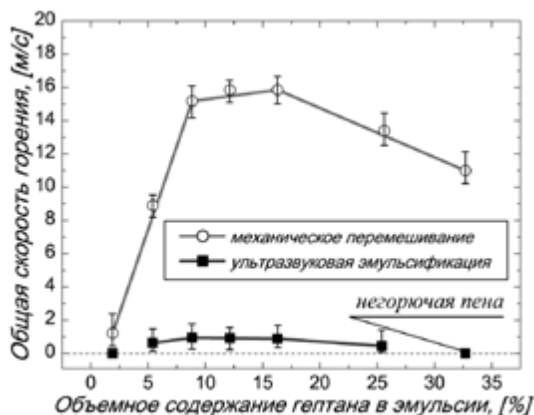
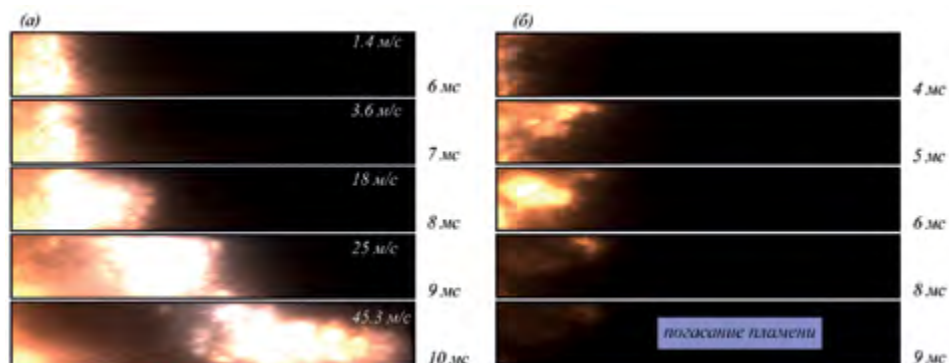
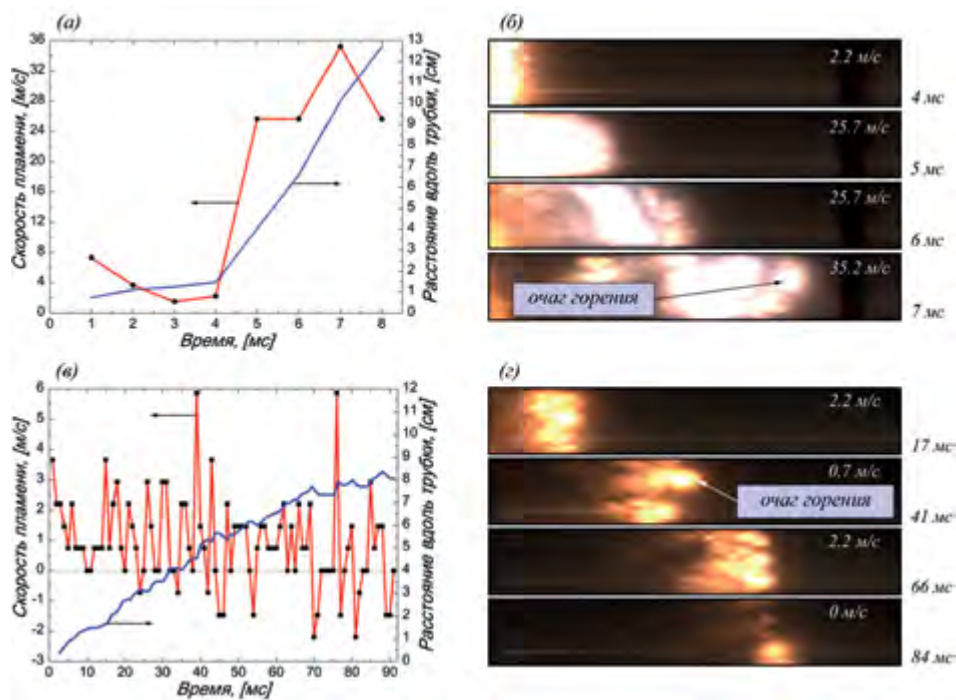


Рис. 5.4. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на общую скорость горения пены [7].



**Рис. 5.5.** Структура зоны горения (объемное содержание гептана в эмульсии 32.7%): (а) эмульсия получена методом механического перемешивания, общая скорость горения пены 11.0 м/с; (б) эмульсия получена методом ультразвуковой обработки. Время измерялось с момента поджигания пены [7].



**Рис. 5.6.** (а), (в) Графики зависимости скорости пламени от времени (объемное содержание гептана в эмульсии 16.2%): (а), (б) механическое перемешивание эмульсии; общая скорость горения пены 15.9 м/с. (в), (г) ультразвуковая обработка эмульсии; общая скорость горения пены 0.9 м/с.



### 5.3. Переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему

Результаты экспериментов показывают (рис. 5.4), что скорость распространения пламени в пене может достигать нескольких десятков метров в секунду, поэтому при интерпретации результатов экспериментов необходимо учитывать процесс взрывного вскипания жидкой фазы пены. Для ускоренного режима распространения пламени справедливо следующее уравнение (2.20):

$$S_{b(n+1)} = S + \beta S_{b(n)}^{1/3},$$

$$\beta \sim N_n^{-1/9}.$$
(5.3)

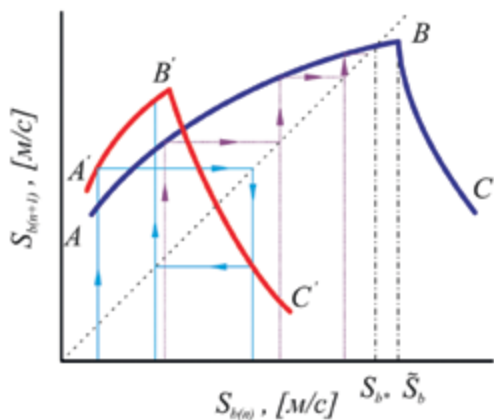
Правая часть (5.3) изображена в виде кривой АВ на рис. 5.7. Если скорость пламени превышает некоторое пороговое значение  $S_b > \bar{S}_b$  (2.29), то из-за неполного испарения наиболее крупных капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени уменьшается концентрация горючего в паровом фронте пламени, а вместе с ней и температура горения. Это приводит к снижению интенсивности выброса реагирующей смеси, а, следовательно, и скорости распространения пламени. В этом режиме горения пены справедливо следующее уравнение (2.31):

$$S_{b(n+1)} = S + \gamma S_{b(n)}^{-1/3},$$

$$\gamma \sim N_n^{-1/9}.$$
(5.4)

Правая часть (5.4) описывает кривую ВС на рис. 5.7.

Существенное влияние ультразвуковой обработки эмульсии на скорость распространения пламени связано с изменением процесса вскипания жидкой фазы при горении пены. Механизм этого процесса обусловлен тем, что ультразвуковая обработка эмульсии способствует уменьшению численной плотности центров нуклеации. Подробно причины этого явления обсуждаются ниже. При уменьшении численной плотности центров нуклеации кривая АВ трансформируется в А'В', а ВС в В'С' (рис. 5.7). Переход от ускоренного режима распространения пламени к колебательно-му можно наглядно проследить, исходя из анализа диаграммы на рис. 5.7.



**Рис. 5.7.** Смена режимов распространения пламени при горении вспененной эмульсии: переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему.



При распространении пламени тепло из зоны горения передается в холодные слои пены. При нагреве жидкой фазы пены выше температуры насыщения, в результате флуктуационного механизма нуклеобразования, образуются сверхкритические паровые пузыри. Нуклеация пузырей может протекать как в объеме перегретой жидкости (гомогенная нуклеация), так и на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей. В силу того, что работа образования критического пузыря при гомогенной нуклеации оказывается больше, чем гетерогенная, то нуклеация преимущественно протекает гетерогенным образом. Если характерный размер неоднородностей в перегретой жидкости окажется меньше радиуса критического пузыря, то такие частицы (капли углеводорода) не могут выполнять роль гетерогенных центров нуклеации. Характерный радиус критического пузыря

$$r_{cr} = \frac{2\sigma_w}{\Delta P} \quad (5.5)$$

зависит от степени перегрева жидкости относительно температуры насыщения.

Важно отметить, что в эмульсии содержатся капли углеводорода различного диаметра. Предположим, что максимальный радиус капель углеводорода равен  $r_{max}$ , тогда из диапазона  $r_{cr} < r < r_{max}$  все капли будут служить гетерогенными центрами нуклеации. Если справедлив критерий  $r_{cr} \gg r_{max}$ , то углеводородные капли в эмульсии не смогут играть роль гетерогенных центров нуклеации. Доказательством для подобного рода представлений могут служить экспериментальные результаты Марроне и др. [32], которые установили, что сама возможность и интенсивность взрывного разрушения эмульсионной капли оказывается весьма чувствительной к размеру включений. В том случае, когда средний диаметр капелек воды в эмульсионной капле составлял всего 2.1 мкм, то процесс горения такой капли не сопровождался взрывным вскипанием. Однако, при увеличении диаметра капель воды до 4.5 мкм, взрывное вскипание эмульсионных капель протекало интенсивно.

При уменьшении размера капель в эмульсии они перестают играть роль гетерогенных центров нуклеации, что справедливо при выполнении условия  $r_{cr} \gg r_{max}$ , которое с учетом (5.5), (2.18) и (2.19) можно представить в виде

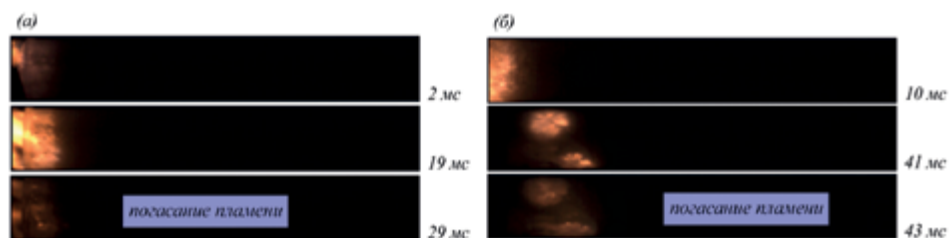
$$\frac{\sigma_w T_s}{r_{max} L_w \rho_v \alpha S_b^{2/3}} \gg 1. \quad (5.6)$$

Благодаря ультразвуковой обработке диаметр углеводородных капель в эмульсии может оказаться ниже критического значения (5.6), поэтому из-за снижения численной плотности центров нуклеации осуществляется переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему.

#### 5.4. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на горение пены с частицами $MgO$

В настоящем разделе анализируется влияние частиц оксида магния на горение вспененной эмульсии, полученной методом ультразвуковой обработки. Результаты экспериментов показывают (рис. 5.8), что при использовании частиц  $MgO$  пламя в пене не распространяется. Эти выводы полностью противоречат случаю горения пены, когда эмульсия была получена методом механического перемешивания [5,6], где использование твердых микрочастиц способствует даже росту общей скорости горения пены (рис. 4.9).

Подобные результаты обусловлены следующими причинами. При распаде пены образуются эмульсионные капли. Частицы  $MgO$  являются гетерогенными центрами нуклеации, поэтому они способствуют более тонкому диспергированию жидкой фазы пены на капли в процессе распространения пламени. Из-за уменьшения диаметра эмульсионной капли возрастает значение критического объемного содержания углеводорода в эмульсии (3.1). При условии справедливости критерия  $\varphi_f < \bar{\varphi}_f$  лишь часть поверхности эмульсионной капли будет заполнена углеводородной фракцией (рис. 3.2). В силу того, что гептан и вода имеют близкие температуры кипения, обе фракции испаряются с одинаковой интенсивностью, что, в конечном итоге, способствует разбавлению реагирующей смеси парами воды и погасанию пламени.



**Рис. 5.8.** Погасание пламени в пене, полученной с применением метода ультразвуковой обработки эмульсии: (а) объемное содержание гептана в эмульсии 8.8%, содержание  $MgO$  в эмульсии 8.4 г/л; (б) 16.3%, 8.1 г/л. Время измерялось с момента начала поджигания эмульсии.

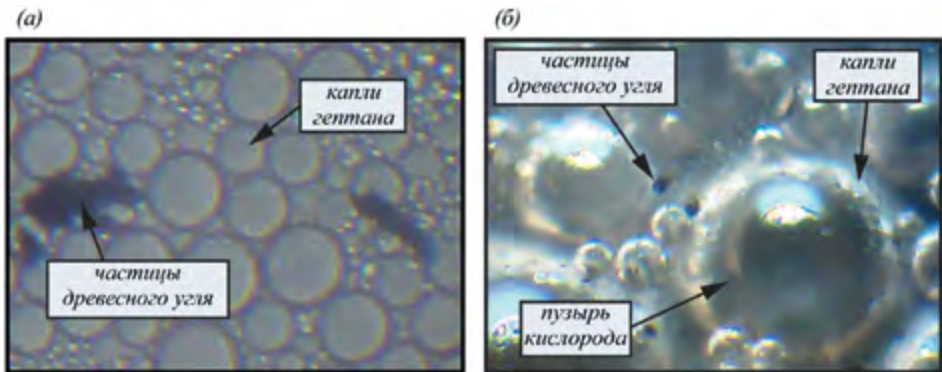
## Глава 6

### Влияние микрочастиц древесного угля на горение вспененной эмульсии

Важным направлением развития современной энергетики является проблема снижения вредных выбросов, а также задача использования возобновляемых видов топлива. Одним из возможных путей, направленных на решение этих задач, может быть использование в качестве топлива вспененной эмульсии, в состав которой входят частицы древесного угля. Подобная многофазная горючая система состоит из пузырей кислорода, распределенных в водном растворе стабилизатора, в котором в свою очередь диспергированы капли углеводорода и частицы древесного угля.

#### 6.1. Параметры горючей пены

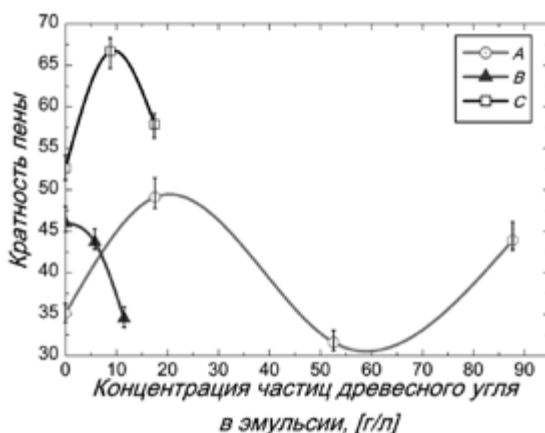
Типичная фотография горючей вспененной эмульсии с частицами древесного угля представлена на рис. 6.1. Кратность вспененной эмульсии зависит от концентрации частиц древесного угля и содержания углеводорода в пене (рис. 6.2). Например, при увеличении объемного содержания нонана в исходной эмульсии от 18 до 46% кратность пены уменьшается (сравни случаи А и В рис. 6.2). Обусловлено это дестабилизирующей ролью капель нонана.



**Рис. 6.1.** (а) Микрофотография эмульсии углеводород/вода. (б) Микрофотография вспененной эмульсии с микрочастицами древесного угля.

Микрочастицы древесного угля оказывают неоднозначное влияние на кратность пены (рис. 6.2). С одной стороны, частицы угля, концентрируясь в каналах Плато пены, предотвращают гравитационное истечение жидкой фазы из пены, а с другой стороны, частицы древесного угля могут обра-

зовывать агломераты, которые способствуют разрыву пленок жидкости между пузырями. Взаимная конкуренция этих процессов определяет немонотонный характер зависимости кратности пены от концентрации микрочастиц.

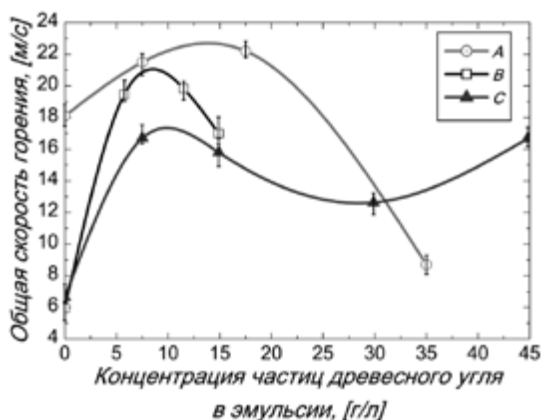


**Рис. 6.2.** Зависимость кратности пены от концентрации частиц древесного угля: (A) объемное содержание изооктана в эмульсии 17.5%; (B) объемное содержание нонана в эмульсии 45.9%; (C) 17.5%.

## 6.2. Скорость распространения пламени: экспериментальные результаты

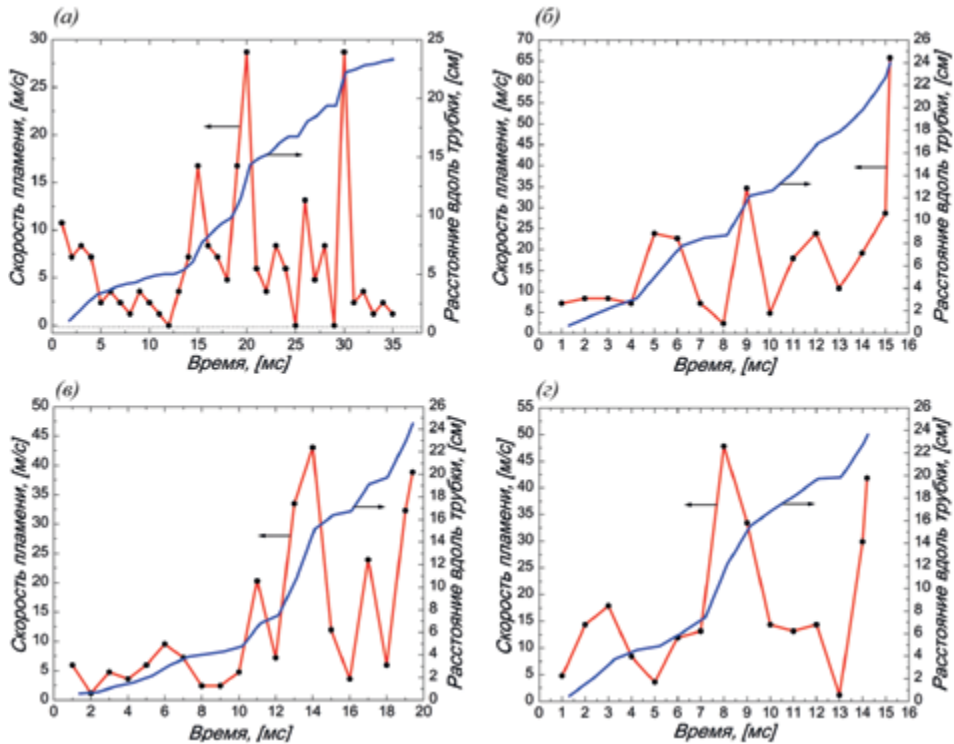
Зависимость общей скорости горения пены от концентрации частиц древесного угля носит немонотонный характер (рис. 6.3), причем при увеличении содержания угля в пене общая скорость горения может изменяться весьма существенно. Например, при 25% объемном содержании нонана в исходной эмульсии увеличение концентрации древесного угля от 0 до 5.7 г/л приводит почти к трехкратному росту общей скорости горения пены (случай В, рис. 6.3).

На рис. 6.4 представлены графики зависимостей для мгновенной скорости пламени от времени при изменении содержания древесного угля в пене. Вне зависимости от содержания угля скорость распространения пламени изменяется осциллирующим образом, причем

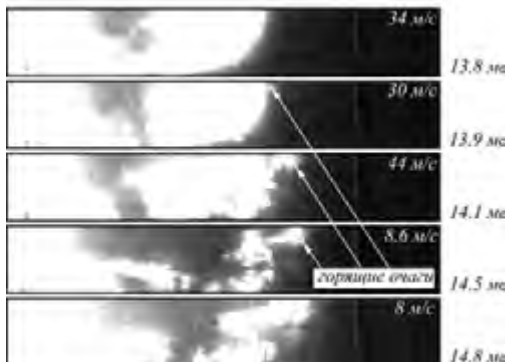


**Рис. 6.3.** Зависимость общей скорости горения пены от концентрации частиц древесного угля: (A) объемное содержание нонана в эмульсии 17.5%; (B) 45.9%; (C) 29.9%. Средний диаметр частиц древесного угля 53 мкм.

в процессе пульсаций скорость пламени может возрастать весьма существенно и достигать значения 50 м/с, что явно свидетельствует о действии здесь газодинамического механизма ускорения пламени. Ускорение пламени сопровождается распадом сплошного фронта пламени на отдельные очаги горения (рис. 6.5).



**Рис. 6.4.** Зависимость мгновенной скорости пламени от времени (объемное содержание нонана в эмульсии 29.9%): (а) содержание древесного угля в эмульсии, 0 г/л, общая скорость горения пены 6.7 м/с; (б) 19.3 г/л, 15.8 м/с; (в) 38.5 г/л, 12.6 м/с; (г) 57.7 г/л, 16.6 м/с. Средний диаметр частиц древесного угля 53 мкм.



**Рис. 6.5.** Структура зоны горения пены, в состав которой входят частицы древесного угля (объемное содержание гексана в эмульсии 17.5%, содержание частиц древесного угля в эмульсии 35.1 г/л). Время измерялось с момента поджигания пены.

### 6.3. Диспергирование пены в процессе горения

Распространение пламени сопровождается распадом пены и образованием капель воды. От характерного размера капель воды существенно зависят тепловые потери в зоне горения, а, следовательно, и скорость распространения пламени, поэтому оценка этого параметра весьма существенна для построения модели горения пены. Результаты экспериментов показывают, что при увеличении концентрации угля в пене средний диаметр капель воды уменьшается (рис. 6.6).

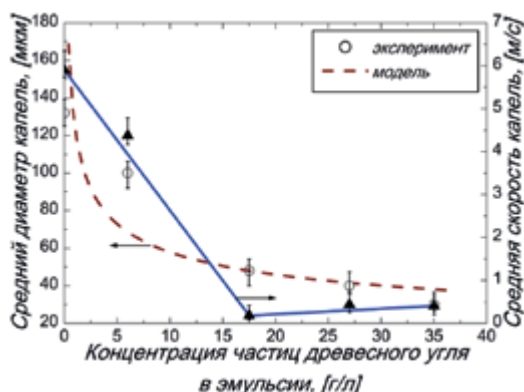


Рис. 6.6. Зависимости среднего диаметра капель воды от концентрации древесного угля в эмульсии (объемное содержание нонана в эмульсии 17.5%).

### 6.4. Модель горения вспененной эмульсии с частицами древесного угля

#### Основные теоретические положения

В силу того, что скорость распространения пламени в пене может достигать десятков метров в секунду (рис. 6.3), важную роль здесь играет ускорение пламени, связанное со взрывным вскипанием жидкой фазы пены [4, 5]. В результате распада пены формируются капли горючего, эмульсионные капли, капли воды, суспензионные капли (вода–микрочастицы угля), а также отдельные частицы древесного угля (рис. 6.7).

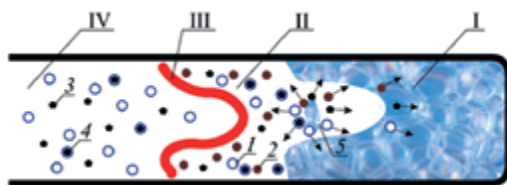
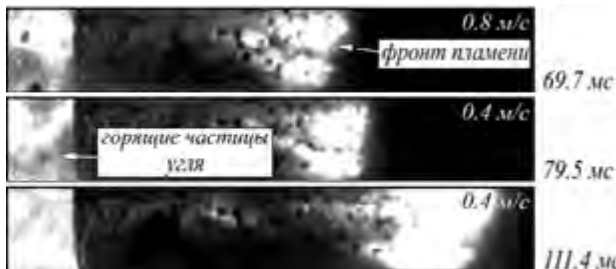


Рис. 6.7. Схема процесса распространения пламени во вспененной эмульсии: I – область занятая горючей пеной; II – конвективно-диффузионная зона пламени; III – фронт пламени; IV – область продуктов горения. 1 – капли воды; 2 – капли углеводорода; 3 – микрочастицы древесного угля; 4 – суспензионные капли; 5 – взрывное вскипание жидкой фазы пены.

Пары горючего перемешиваются с кислородом и сгорают в паровом фронте пламени. Часть более крупных капель углеводорода может догорать позади фронта пламени. В силу того, что капли воды и суспензионные капли оказываются значительно больше, чем капли горючего, они преиму-

щественно испаряются в зоне продуктов горения позади парового фронта пламени (рис. 6.7).

При распаде вспененной эмульсии возможно образование эмульсионных капель. Даже при высоком содержании в таких каплях водной фракции полное выгорание углеводорода в пене все равно возможно, если окажется, что коэффициент выхода на межфазную поверхность для капли углеводорода больше нуля ( $E > 0$ ). При этом в конвективно-диффузионной зоне пламени будет испаряться внешняя оболочка эмульсионной капли, которая состоит из углеводорода (рис. 3.2). Пары углеводорода перемешиваются с кислородом и сгорают в паровом фронте пламени, а в области продуктов горения испаряется водное ядро эмульсионной капли. Горение вспененной эмульсионно-суспензионной смеси также сопровождается образованием суспензионных капель (вода/частицы древесного угля). При испарении воды из суспензионных капель образуются агломераты, которые состоят из микрочастиц древесного угля. В условиях диффузионного горения время выгорания частиц угля будет значительно превышать время горения капель углеводорода (примерно в 20–30 раз), поэтому частицы угля горят в области продуктов горения парового фронта пламени (рис. 6.8).



**Рис. 6.8.** Структура зоны горения пены с частицами древесного угля (объемное содержание гексана в эмульсии 17.5%, содержание частиц древесного угля в эмульсии 52.6 г/л); общая скорость горения пены 1.4 м/с.

### Скорость пламени

Если реализуются условия для взрывного вскипания жидкой фазы пены, то скорость распространения пламени в трубке определяется соотношением (4.3). Рост перегрева жидкости влечет за собой увеличение скорости распространения пламени, поэтому все факторы, которые влияют на процесс взрывного вскипания жидкой фазы, играют важное значение для определения скорости распространения пламени.

### Перегрев жидкости

Величина перегрева жидкой фазы пены зависит от интенсивности тепловыделения в паровом фронте пламени

$$\rho_w \varphi_w c_l \frac{d\Delta T_l}{dt} = (1 - \varphi_w) Q Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT_b'}\right). \quad (6.1)$$

Уравнение теплового баланса можно представить в виде:

$$\rho S Q Y_f = \rho S c (T'_b - T_0) + q. \quad (6.2)$$

Если бы тепловые потери во фронте пламени отсутствовали, то температура во фронте пламени совпадала с адиабатической температурой горения

$$Q Y_f = c (T_b - T_0). \quad (6.3)$$

С целью упрощения итоговых результатов будем пренебрегать тепловыми потерями из фронта пламени в стенку трубки, но при этом будет учитываться поток тепла из фронта пламени в область продуктов горения. В зоне продуктов горения часть тепловой энергии расходуется на испарение капель воды, кроме того, в этой зоне имеет место дополнительное тепловыделение из-за горения частиц древесного угля. Уравнение теплового баланса для области продуктов горения можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \rho S c \frac{dT}{dx} &= -G_w L_w N_w + N_c Q_c J_c. \\ f_w &\equiv \ln(1 + B_w) / B_w. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (6.4) связано с тепловыми потерями при испарении капель воды, а последнее обусловлено тепловыделением при горении частиц углерода. С учетом (6.2) – (6.4), выражение для теплового потока из фронта пламени в область продуктов горения можно представить в виде:

$$\begin{aligned} q &= -\lambda \frac{dT}{dx} = \beta - \gamma N_c, \\ \beta &\equiv \frac{r_w \Delta T_b f_w N_w}{\rho S_L c}, \\ \gamma &\equiv \frac{Q_c J_c}{\rho S_L c \lambda}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

С целью упрощения итоговых результатов при выводе (6.5) предполагалось, что локальная скорость пламени совпадает с нормальной скоростью распространения пламени в перемешанной газовой смеси углеводород/кислород.

В результате интегрирования (6.1), с учетом (6.2) и (6.5), следует оценка для перегрева жидкой фазы пены в момент ее взрывного вскипания:

$$\begin{aligned} \Delta T_{ex} &\sim \vartheta \exp\left(-\frac{E_a(T_b - T'_b)}{6RT_b^2}\right), \\ \vartheta &\equiv \left[\frac{(1 - \varphi_w) Q Z \psi_{ex}^{2/3} L_w^2 \rho_w^2 \chi_l}{\rho_w \varphi_w c_l N_b^{2/3} \lambda_l^2}\right]^{1/3} \times \exp\left(-\frac{E_a}{3RT_b}\right). \end{aligned} \quad (6.6)$$

При выводе (6.6) использовался метод разложения экспоненты [19]. Из (6.6) следует, что достижимый перегрев жидкой фазы пены в основном зависит от температуры во фронте пламени (зависимость экспоненциальная).



### Предельные случаи

Из комбинации соотношений (4.3), (2.18) и (6.6) следует оценка для скорости распространения пламени в пене

$$S_b \sim \alpha \vartheta^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a \beta}{6RT_b^2}\right) \exp\left(\frac{E_a \gamma N_c}{6RT_b^2}\right). \quad (6.7)$$

Согласно (6.7), скорость распространения пламени в пене существенно зависит от размера капель воды. Обусловлено это тем, что при уменьшении диаметра капель воды возрастает интенсивность тепловых потерь во фронте пламени. В свою очередь, от концентрации микрочастиц древесного угля в пене зависит диаметр капель воды. Посредством такой связи микрочастицы древесного угля могут влиять на скорость распространения пламени в пене.

Частицы угля являются гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей в перегретой жидкости, поэтому радиус капель воды, которые образуются при распаде пены, уменьшается при увеличении концентрации частиц древесного угля в эмульсии [9]

$$r_w \sim N_c^{-1/3}. \quad (6.8)$$

Сопоставление (6.8) с экспериментальными результатами дано на рис. 6.6. При изменении концентрации частиц древесного угля в пене можно выделить несколько предельных случаев.

*1 случай.* Рассмотрим такой режим горения пены, когда концентрация частиц угля мала (ниже это условие будет уточнено). В этом случае частицы угля не будут играть существенной роли при распаде пены, а средний радиус капель воды будет пропорционален характерному размеру канала Плато в пене, который в свою очередь зависит от среднего радиуса газовых пузырей  $r_w \sim r_b$ . В этом предельном случае средний радиус капель воды оказывается зависящим только от структуры пены, а скорость распространения пламени в этом случае будет экспоненциально увеличиваться вместе с концентрацией частиц угля  $S_b \sim \exp(\text{const} N_c)$ .

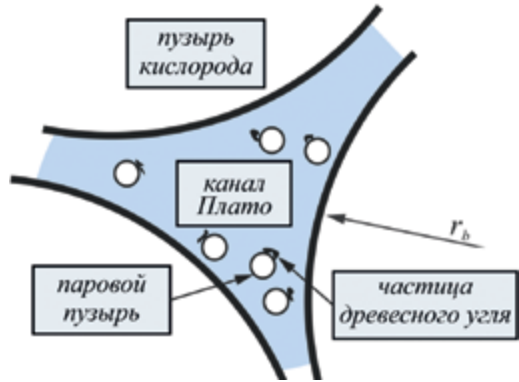


Рис. 6.9. Канал Плато пены вместе с микрочастицами древесного угля, которые являются гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей.

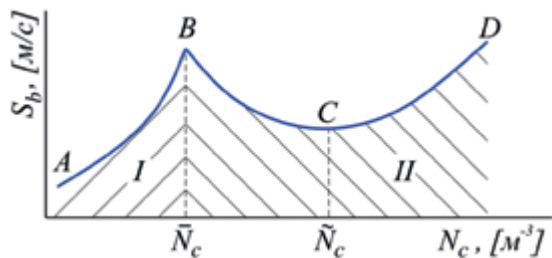
*2 случай.* В области больших концентраций древесного угля ( $N_c > \bar{N}_c$ ) микрочастицы влияют на процесс диспергирования жидкой фазы пены. Принимая во внимание  $\varphi_w \sim r_w^3 N_w$  и учитывая (6.8), исходя из (6.7) следует,

что скорость пламени, в зависимости от концентрации частиц угля, имеет минимум при

$$\tilde{N}_c \sim \left( \frac{\Delta T_b f_w \varphi_w \lambda}{Q_c J_c} \right)^3. \quad (6.9)$$

Существование минимума зависимости  $S_b = f(N_c)$  в области  $N_c > \bar{N}_c$  обусловлено конкуренцией двух противоположных факторов: с одной стороны, вместе с ростом концентрации древесного угля уменьшается размер капель воды, которые образуются при распаде пены, что приводит к интенсификации тепловых потерь во фронте пламени. С другой стороны, при росте содержания древесного угля в пене увеличивается температура во фронте пламени и, как следствие, скорость распространения пламени в пене.

Итоговый качественный график зависимости общей скорости горения пены от концентрации частиц древесного угля представлен на рис. 6.10. В зоне I диаметр капель воды не зависит от концентрации угля в пене. Рост скорости распространения пламени вместе с концентрацией частиц на участке AB связан с увеличением температуры в зоне горения. В зоне II ситуация противоположная: здесь от концентрации микрочастиц угля зависит диаметр капель воды, а снижение скорости распространения пламени с ростом содержания угля обусловлено интенсификацией тепловых потерь в зоне горения.



**Рис. 6.10.** Зависимость общей скорости горения пены от концентрации микрочастиц древесного угля: I — область, в которой микрочастицы древесного угля не влияют на процесс распада пены; II — область, в которой микрочастицы древесного угля влияют на процесс распада пены.

## Список литературы

1. *A. Salonen, R. Lhermerout, E. Rio, D. Langevin, A. Saint-Jalmes*, Dual gas and oil dispersions in water: production and stability of foamulsion, *Soft Matter* 8 (2012) 699–706.
2. *K. Koczó, L.A. Lobo, D.T. Wasan*, Effect of oil on foam stability: aqueous foams stabilized by emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 150(2) (1992) 492–506.
3. *A. Salonen, D. Langevin, P. Perrin*, Light and temperature bi-responsive emulsion foams, *Soft Matter* 6(21) (2010) 5308–5311.
4. *B. Kichatov, A. Korshunov, K. Son, E. Son*, Combustion of emulsion-based foam, *Combust. Flame* 172 (2016) 162–172.
5. *B. Kichatov, A. Korshunov, A. Kiverin, E. Son*, Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils, *Fuel* 203 (2017) 261–268.
6. *B. Kichatov, A. Korshunov, A. Kiverin, E. Son*, Experimental study of foamed emulsion combustion: Influence of solid microparticles, glycerol and surfactant, *Fuel Process. Technol.* 166 (2017) 77–85.
7. *B. Kichatov, A. Korshunov, A. Kiverin, M. Ivanov*, Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions, *Fuel Process. Technol.* 169 (2018) 178–190.
8. *B. Kichatov, A. Korshunov, A. Kiverin, E. Son*, Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion, *Combust. Sci. Technol.* 189 (2017) 2095–2114.
9. *B. Kichatov, A. Korshunov, A. Kiverin, E. Son*, Combustion of foamed emulsions in the quenching/reignition regime, *Energy Fuels* 31(7) (2017) 7572–7581.
10. *S.H. Oh, J.G. Han, J.-M. Kim*, Long-term stability of hydrogen nanobubble fuel, *Fuel* 158 (2015) 399–404.
11. *S.H. Oh, S.H. Yoon, H. Song, J.G. Han, J.-M. Kim*, Effect of hydrogen nanobubble addition on combustion characteristics of gasoline engine, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14849–14853.
12. *B. Qin, Y. Jia, Y. Lu, Y. Li, D. Wang, C. Chen*, Micro fly-ash particles stabilized Pickering foams and its combustion-retardant characteristics, *Fuel* 154 (2015) 174–180.
13. *R.J. Pugh*, Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, *Adv. Colloid Interface Sci.* 64 (1996) 67–142.
14. *N.D. Denkov*, Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams, *Langmuir* 20 (2004) 9463–9505.
15. *R. Aveyard, B.P. Binks, P.D. Fletcher, T.-G. Peck, P.R. Garrett*, Entry and spreading of alkane drops at the air/surfactant solution interface in relation to foam and soap film stability, *J. Chem. Soc.* 89 (1993) 4313–4321.
16. *S. Ross*, Inhibition of foaming. II. A mechanism for the rupture of liquid films by antifoam agents, *J. Phys. Colloid Chem.* 54 (1950) 429–436.
17. *F.A. Williams*, Combustion theory, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1985.
18. *S.K. Aggarwal*, Single droplet ignition: theoretical analyses and experimental findings, *Prog. Energy Combust. Sci.* 45 (2014) 79–107.

19. Ya.B. Zeldovich, G.I. Barenblat, V.B. Librovich, G.M. Makhviladze, Mathematical theory of combustion and explosion, Consultants Bureau, New York, 1985.
20. K. Annamalai, W. Ryan, Interactive processes in gasification and combustion. Part I: liquid drop arrays and clouds, Prog. Energy Combust. Sci. 18 (1992) 221–295.
21. D.B. Spalding, Combustion and Mass Transfer, Pergamon Press, London, 1979.
22. J.S. de Krasinski, Some aspects of the fluid dynamics of liquid-air foams of high dryness fraction, Prog. Aerosp. Sci. 29 (1993) 125–163.
23. M. Blander, J.L. Katz, Bubble nucleation in liquids, AIChE J. 21 (1975) 833–848.
24. S. Tcholakova, N.D. Denkov, K. Golemanov, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, Theoretical model of viscous friction inside steadily sheared foams and concentrated emulsions, Phys. Rev. E 78 (2008) 011405.
25. I. Javed, S.W. Baek, K. Waheed, Evaporation characteristics of heptane droplets with the addition of aluminum nanoparticles at elevated temperatures, Combust. Flame 160 (2013) 170–183.
26. M. Blander, J.L. Katz, Bubble nucleation in liquids, AIChE J. 21 (1975) 833–848.
27. H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation, Combust. Flame 129 (2002) 253–280.
28. M. Schreiber, A.S. Sadat Sakak, A. Lingers, J.F. Griffiths, A reduced thermokinetic model for the autoignition of fuels with variable octane ratings, Symp. (Int.) Combust., [Proc.] 25 (1994) 933–940.
29. J.H. Lee, R. Knystautas, C.K. Chan, Turbulent flame propagation in obstacle-filled tubes, Symp. (Int.) Combust. 20 (1985) 1663–1672.
30. B.V. Kichatov, A.M. Korshunov, I.V. Boiko, P.V. Assorova, Effect of impeller blade geometry on drop size in stirring of immiscible liquids, Theor. Found. Chem. Eng. 37 (2003) 19–24.
31. A.N. Kolmogorov, On the disintegration of drop in a turbulent flow, Dokl. Akad. Nauk SSSR 66 (1949) 825–828.
32. N.J. Marrone, I.M. Kennedy, F.L. Dryer, Internal phase size effects on combustion of emulsions, Combust. Sci. Technol. 33 (1983) 299–307.

## Условные обозначения

$B$	коэффициент мостикообразования в пленке жидкости между пузырями пены
$B_w$	число переноса для капли воды
$B_f$	число переноса для капли топлива
$C_f$	коэффициент трения пены
$C_l$	теплоемкость жидкости
$C$	теплоемкость газо-капельной смеси
$c_{vw}$	теплоемкость паров воды при постоянном давлении
$c_p$	теплоемкость газовой смеси при постоянном давлении
$D$	диаметр лопасти мешалки
$D_L$	коэффициент диффузии лимитирующего компонента
$d_{max}$	максимальный диаметр капли горючего
$d_d$	диаметр капли горючего
$\bar{d}_d$	минимальный диаметр капель горючего, не испарившихся в конвективно-диффузионной зоне пламени
$d_w$	средний диаметр капель воды
$E$	коэффициент выхода капли углеводорода на межфазную поверхность
$E_a$	эффективная энергия активации
$G_w$	массовая скорость испарения капли воды
$h$	высота лопасти мешалки
$J_c$	массовая скорость горения частицы древесного угля
$Le$	число Льюиса
$L_f$	скрытая теплота фазового перехода для жидкого топлива
$L_w$	скрытая теплота фазового перехода для воды
$l$	характерное расстояние выброса реагирующей смеси
$N_b$	численная плотность центров нуклеации
$N_c$	число частиц древесного угля в единице объема пены
$N_w$	число капель воды в единице объема пены
$N_f$	число капель горючего в единице объема
$N_{MgO}$	число частиц оксида магния в единице объема жидкой фазы
$P$	давление
$\Delta P$	разница между давлением пара в пузыре и окружающей среде в момент взрывного вскипания жидкости
$Q$	теплота горения горючего
$Q_c$	теплота горения древесного угля
$q$	поток тепла из фронта пламени в область продуктов горения
$R$	универсальная газовая постоянная
$R_b$	радиус парового пузыря

$r_o$	радиус углеводородной капли
$r_d$	радиус эмульсионной капли
$r_w$	средний радиус для капель воды
$r_g$	средний радиус газового пузыря в пене
$S_L$	ламинарная скорость пламени
$S$	скорость пламени в пене
$S_b$	общая скорость горения пены
$\bar{S}_b$	предельная скорость пламени
$\tilde{S}_b$	максимальная общая скорость горения пены, соответствующая полному испарению капель горючего в зоне прогрева пламени
$T$	температура
$T_b$	максимальная температура пламени
$T_s$	температура насыщения воды
$T_0$	начальная температура
$T'_b$	температура во фронте пламени
$T'_{b*}$	температура во фронте пламени при его погасании
$\Delta T_b$	разница между температурой во фронте пламени и начальной температурой
$\Delta T_{b*}$	разница между температурой во фронте пламени при его погасании и начальной температурой
$\Delta T_l$	перегрев жидкости относительно температуры насыщения
$\Delta T_{ex}$	перегрев жидкости в момент ее взрывного вскипания
$t$	время
$v$	скорость выброса реагирующей смеси
$x$	расстояние
$Z$	множитель в законе Аррениуса

### Греческие символы

$\varepsilon$	кратность пены
$\lambda$	коэффициент теплопроводности газа
$\lambda_l$	коэффициент теплопроводности воды
$\mu_f$	эффективная вязкость пены
$\nu$	кинетическая вязкость воды
$\rho$	плотность газо-капельной смеси
$\rho_l$	плотность жидкой фазы
$\rho_f$	эффективная плотность пены
$\rho_v$	плотность паров воды
$\rho_w$	плотность воды
$\sigma_o$	коэффициент поверхностного натяжения углеводорода

---

$\sigma_{o/w}$	коэффициент межфазного поверхностного натяжения углеводород–вода
$\sigma_w$	коэффициент поверхностного натяжения для воды
$\tau$	характерное время выброса реагирующей смеси
$\tau_d$	характерное время распада пены
$\varphi_{ex}$	критическое объемное содержание пара при взрывном вскипании
$\chi$	коэффициент температуропроводности газа
$\chi_l$	коэффициент температуропроводности воды
$\chi_f$	эффективный коэффициент температуропроводности для пены
$\omega$	скорость выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании

# Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Основные понятия о горючей вспененной эмульсии .....</b>	<b>5</b>
1.1. Структура горючей вспененной эмульсии .....	5
1.2. Метод получения горючей вспененной эмульсии .....	5
1.3. Стабильность вспененной эмульсии .....	6
<b>Глава 2. Механизм горения вспененной эмульсии .....</b>	<b>7</b>
2.1. Медленный режим распространения пламени во вспененной эмульсии .....	7
2.2. Ускоренный режим распространения пламени .....	12
2.3. Осциллирующий режим распространения пламени .....	18
2.4. Горение вспененной эмульсии в режиме «воспламенение–погасание» .....	21
<b>Глава 3. Горение пены с повышенным содержание воды .....</b>	<b>27</b>
3.1. Условие горючести пены .....	27
3.2. Колебательный режим распространения пламени .....	30
<b>Глава 4. Методы управления скоростью распространения пламени во вспененной эмульсии .....</b>	<b>31</b>
4.1. Влияние диаметра трубки .....	31
4.2. Влияние спирали Щелкина .....	33
4.3. Влияние твердых микрочастиц .....	34
4.4. Влияние стабилизатора на горение вспененных эмульсий .....	37
4.5. Влияние глицерина на горение вспененной эмульсии .....	42
<b>Глава 5. Влияние метода изготовления эмульсии на горение пены .....</b>	<b>44</b>
5.1. Методы изготовления эмульсии и свойства пены .....	44
5.2. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на скорость распространения пламени в пене .....	46
5.3. Переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему .....	48
5.4. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на горение пены с частицами MgO .....	50



<b>Глава 6. Влияние микрочастиц древесного угля на горение вспененной эмульсии .....</b>	<b>51</b>
6.1. Параметры горючей пены .....	51
6.2. Скорость распространения пламени: экспериментальные результаты .....	52
6.3. Диспергирование пены в процессе горения .....	54
6.4. Модель горения вспененной эмульсии с частицами древесного угля .....	54
<b>Литература .....</b>	<b>59</b>
<b>Условные обозначения .....</b>	<b>61</b>

Отделение энергетики, машиностроения,  
механики и процессов управления

А.И. Леонтьев, Б.В. Кичатов, А.М. Коршунов

## **Горение вспененных эмульсий**

*Монография*

Формат 60 x 84/16  
Гарнитура Таймс  
Усл. печ. л. . Усл. изд. л. 2,6  
Тираж 250 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати  
Управлением научно-издательской деятельности РАН

Корректурa – ИП Удрис В.А.

Издано в авторской редакции

Отпечатано в цифровой типографии ООО «Буки Веди»  
119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1 А  
Тел.: (495) 926-63-96, [www.bukivedi.com](http://www.bukivedi.com), [info@bukivedi.com](mailto:info@bukivedi.com)

Издается в соответствии с распоряжением президиума Российской академии наук  
от 24 октября 2017 г. №10106-765 по представлению Отделения энергетики,  
машиностроения, механики и процессов управления РАН  
и распространяется бесплатно