

А. В. Федоров, А. В. Шульгин, Д. А. Тропин

*Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия*

fedorov@itam.nsc.ru, shulgin@itam.nsc.ru, d.a.tropin@itam.nsc.ru

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СМЕСИ МЕТАН – ЖЕЛЕЗНЫЕ ЧАСТИЦЫ *

Разработана уточненная модель воспламенения метановоздушной смеси и реагирующих твердых частиц железа, учитывающая кинетику нарастания окисной пленки частиц. Сравнение значений времени задержки воспламенения в смесях метан – воздух – частицы, полученных в расчетах по предложенной модели, с экспериментальными данными показало их удовлетворительное соответствие в диапазоне изменения температуры 900–1 200 К и давления 1–1,2 МПа. При малых значениях температуры воздействия новая модель описывает время задержки воспламенения более точно, чем построенная нами ранее.

Ключевые слова: метановоздушная смесь, время задержки воспламенения, реагирующие металлические частицы, детальная химическая кинетика, математическое моделирование.

Введение

Вопросы воспламенения и горения воздушно-метановых смесей в настоящее время являются актуальными с точки зрения взрыво- и пожаробезопасности, например, в угледобывающей отрасли. Кроме того, процессы химических превращений в этих смесях, дополняемых мелкими частицами различных металлов, позволяют контролировать явления воспламенения и горения. При этом частицы выступают как параметры управления этими процессами. Поэтому тема данного исследования представляет и теоретический, и практический интерес.

В [1] были приведены результаты ряда экспериментов по воспламенению стехиометрических метановоздушных смесей в установке быстрого сжатия. В экспериментах было зарегистрировано образование ярких

точек сразу после окончания такта сжатия, однако воспламенение метановоздушной смеси начиналось только через 4–5 мс. Предположительно эти яркие точки вызваны воспламенением мелких частиц. Для объяснения этого явления нами было проведено физико-математическое моделирование воспламенения смесей метан – кислород – азот в присутствии мелких металлических частиц на основе модели механики гетерогенных сред, учитывающей детальные кинетические механизмы химических превращений реагирующей газовой смеси и упрощенный приведенный кинетический механизм окисления железных частиц.

В настоящей работе на основе ранее разработанной модели [1] предлагается уточненная модель воспламенения смеси газов и реагирующих твердых металлических частиц, учитывающая гетерогенную химиче-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-31044-мол_а, 12-08-00311-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 211, задача № 2014/140).

скую реакцию окисления и классическую кинетику нарастания окисной пленки частиц железа.

Физико-математическая постановка задачи

Рассмотрим область, заполненную в начальный момент времени смесью газов метан – кислород – азот и продуктами их горения при высоких давлениях (10–12 атм), температуре (900–1400 К) и распределенными мелкодисперсными частицами железа. Температуры газа и частиц в точечном приближении определяются следующими уравнениями [1–3]:

$$\frac{dT_1}{dt} = -\frac{1}{c_{V_1}} \left[\frac{1}{1-\zeta} ((e_2 - e_1)\dot{\zeta} + c_{p_2}\zeta\dot{T}_2) + \sum_{i=1}^{15} (c_{V_{1,i}}T_1 + h_{0,i} - c_{p_{1,i}}T_0)\dot{\xi}_i \right], \quad (1)$$

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{6\lambda_1 \text{Nu}}{c_{p_2}\rho_{22}(2r)^2} (T_1 - T_2) + \frac{J\alpha_1 Q}{\rho_2 c_{p_2}}, \quad (2)$$

где источниковый член, описывающий окисление частиц, взят в виде, соответствующем учету наличия окисной пленки на частицах железа

$$J = -\frac{3\rho_{22}}{r\nu_2} \frac{T_k - T_2}{T_0} \frac{dr}{dt}, \quad (3)$$

$$\rho_2 = m_2\rho_{22} = \frac{4}{3}\pi r^3 n\rho_{22}.$$

Подставляя (3) в (2), получаем уравнение энергии частиц в виде

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{6\lambda_1 \text{Nu}}{c_{p_2}\rho_{22}(2r)^2} (T_1 - T_2) - \frac{9}{4\pi} \times \frac{\alpha_1 Q}{\nu_2 r^4 n c_{p_2}} \frac{T_k - T_2}{T_0} \frac{dr}{dt}. \quad (4)$$

Здесь T_1, T_2 – температуры газа и частиц; $c_{V_{1,i}}, c_{p_{1,i}}$ – теплоемкости компонент газовой смеси при постоянном объеме и постоянном давлении; c_{V_1}, c_{p_1} – теплоемкости газовой смеси при постоянном объеме и постоянном давлении; c_{p_2} – теплоемкость частиц; ξ_i – массовые концентрации компонентов газовой смеси; λ_1 – теплопроводность газовой смеси; ζ – массовая концентрация частиц; m_2 – объемная концентрация частиц; ρ_{22} –

истинная плотность частиц; r – радиус частиц; $T_0 = 298,15$ К; $\text{Nu} = 2 + 0,6\text{Re}^{1/2}\text{Pr}^{1/3}$ – число Нуссельта; $e_1 = c_{V_1}T_1 + \sum_{i=1}^{15} \xi_i h_{0,i} - c_{p_1}T_0$ – внутренняя энергия газовой смеси; $e_2 = c_{p_2}T_2 + Q$ – внутренняя энергия частиц; Q – тепловыделение за счет горения частиц; T_k – некоторая предельная температура – параметр модели воспламенения частиц; n – количество частиц в единице объема газовой смеси; $\nu_2 = 4$ – стехиометрический коэффициент в реакции окисления железа $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; $h_{0,i}$ – энтальпия образования; $\alpha_1 \in [0, 1]$ – параметр, определяющий количество тепла, выделившегося в частицах.

Массовые концентрации компонентов газовой смеси определяются уравнениями детальной кинетики [4]:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{1}{\rho_1} M_i \sum_{r=1}^l \rho_1^{m_r} (v'_{ir} - v_{ir}) \times \left[k_{fr} \prod_{\beta=1}^{15} \left(\frac{\xi_\beta}{M_\beta} \right)^{\nu_{\beta r}} - k_{br} \prod_{\beta=1}^{15} \left(\frac{\xi_\beta}{M_\beta} \right)^{\nu'_{\beta r}} \right], \quad (5)$$

$$i \in [1, 15],$$

где m_r – порядок r -й реакции; v'_{ir}, v_{ir} – стехиометрические коэффициенты обратной и прямой реакций; k_{fr}, k_{br} – константы скоростей прямых и обратных реакций; M_i – молекулярные массы; ρ – средняя плотность газовой смеси,

$$\rho_1 = (1-\zeta)\rho, \quad \rho_2 = \zeta\rho,$$

$$\rho_1 = \frac{1-\zeta}{\zeta} \rho_2 = \frac{1-\zeta}{\zeta} \frac{4}{3} \pi r^3 n \rho_{22}.$$

Изменения массовой концентрации частиц описывается уравнением приведенной кинетики для роста окисной пленки. Выведем это уравнение. Используя выражение для массовой концентрации частиц

$$\zeta = \frac{\rho_2}{\rho} = \frac{m_2 \rho_{22}}{(1-m_2)\rho_{11} + m_2 \rho_{22}},$$

найдем

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\rho_1 \rho_{22}}{(1-m_2)(\rho_1 + \rho_2)^2} \frac{dm_2}{dt}, \quad (6)$$

где $m_2 = \frac{4}{3} \pi n r^3$. Тогда $\frac{dm_2}{dt} = 4\pi n r^2 \frac{dr}{dt}$. Как отмечено в [2], в процессе химических пре-

вращений в предвоспламенительный период толщина окисной пленки h частиц изменяется слабо, т. е. $h/r \ll 1$, и имеется связь между изменением радиуса частицы и толщиной окисной пленки

$$R^2 - R_0^3 = a(r - r_0), \quad R = r + h.$$

Это обстоятельство, с учетом эмпирического уравнения для скорости роста окисной пленки частицы, позволяет в асимптотическом приближении получить следующее выражение для изменения радиуса частиц:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K}{a-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right), \quad (7)$$

где

$$a = 1 - \frac{v_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \rho_{\text{Fe}}}{v_{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0,249;$$

E – энергия активации;

K – предэкспонент;

$R = 8,3144$ Дж/(К·моль) – универсальная

газовая постоянная.

Величина a регулирует количество окислителя, потребляемого частицей, и может быть переменной эмпирической константой.

Таким образом, из (4), (6), (7) окончательно получаем

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{6\lambda_1 \text{Nu}}{c_{p_2} \rho_{22} (2r)^2} (T_1 - T_2) - \frac{9}{4\pi} \times \frac{\alpha_1 Q}{v_2 r^4 n c_{p_2}} \frac{T_k - T_2}{T_0} \frac{K}{a-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right), \quad (8)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = 4\pi n r^2 \frac{\rho_1 \rho_{22}}{(1 - m_2)(\rho_1 + m_2 \rho_{22})^2} \times \frac{K}{a-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right). \quad (9)$$

Система уравнений (1), (5), (7)–(9), дополненная уравнением состояния для газовой смеси в целом

$$p = \rho_{11} T_1 R \sum_{i=1}^{15} \frac{\xi_i}{M_i}, \quad (10)$$

позволяет после постановки соответствующей начальной задачи воспламенения и горения реагирующей газовой смеси и твердых металлических частиц рассчитать тепловую историю такой смеси. Начальная задача для указанной системы обыкновенных дифференциальных уравнений решалась неявным методом BDF, предназначенным для решения жестких задач Коши [5].

Параметрическое исследование

Проведем сравнение времен задержки воспламенения по предложенной в настоящей работе математической модели и модели [1] изучаемого явления. Число частиц железа в газовзвеси задавалось по формуле

$$n = \frac{3\zeta_0}{4\pi r_0^3 \rho_{22}},$$

где ζ_0, r_0 – начальные массовая концентрация частиц и их радиус.

Энергия активации для всех расчетов равнялась $E = 2,25 \cdot 10^5$ Дж/кг, а предэкспонент зависел от начального размера частиц (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость предэкспонента от начального радиуса частиц

r_0 , мкм	K , м/с
5	$2 \cdot 10^{-4}$
10	$5 \cdot 10^{-4}$
15	$8,5 \cdot 10^{-4}$

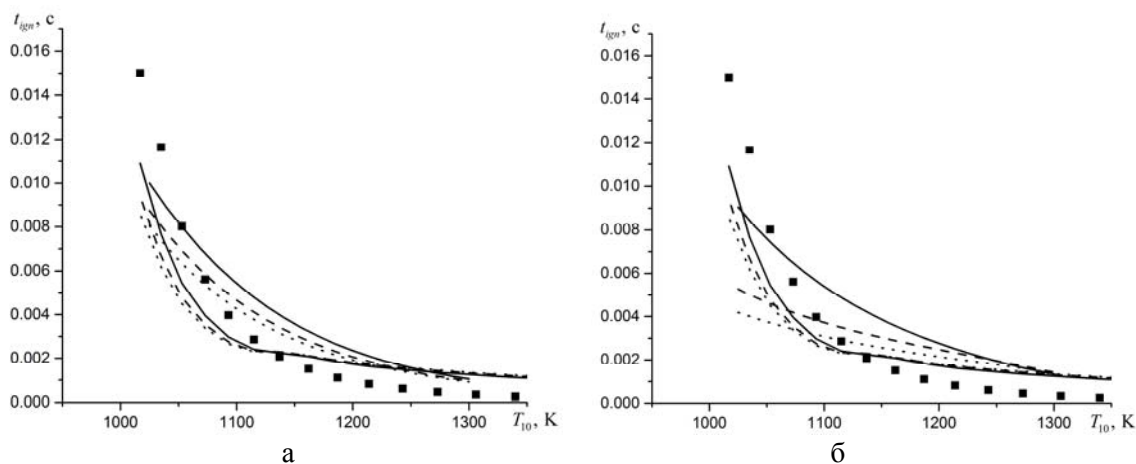
Можно получить аппроксимационную формулу зависимости $K = K(r_0)$ в виде

$$K(r_0) = \frac{a \exp(br_0)}{[1 + c \exp(br_0)]^2},$$

где

$$a = 0,179, \quad b = -0,233, \quad c = 50,35.$$

Оценим влияние тепловыделения за счет горения частиц на время задержки воспламенения. На рисунке приведены данные расчетов времени задержки воспламенения t_{ign} стехиометрической смеси метан – воздух (9,51%CH₄ + 19,01%O₂ + 71,48%N₂) и стехиометрических смесей метан – воздух с частицами железа радиусом 5, 10, 15 мкм от начальной температуры смеси T_{10} по модели [1] и по настоящей модели для значений параметра α_1 , равного 0 (см. рисунок, а) и $2 \cdot 10^{-5}$ (см. рисунок, б). Начальное давление смеси составляло 10 атм. Кривые, расположенные левее, соответствуют расчетам по модели [1], правее и несколько выше – по модели настоящей работы. Сплошными линиями обозначены результаты расчетов



Зависимости времени задержки воспламенения смеси метан – воздух – реагирующие частицы от начальной температуры смеси

для частиц с начальным радиусом 5 мкм, штриховыми – 10 мкм, точечными – 15 мкм. Квадратными символами показаны результаты расчетов для метановоздушной смеси без реагирующих частиц железа.

Видно, что с увеличением значения α_1 , т. е. с увеличением количества теплоты, выделяемого в частицах, при более низких начальных значениях температуры смеси время задержки воспламенения уменьшается, а при более высоких – увеличивается. Так же, как и в случае модели [1], зависимость $t_{ign} = t_{ign}(T_{10})$ можно разделить на две области. Область 1, в которой частицы уменьшают время задержки воспламенения метановоздушной смеси без частиц (при низких температурах смеси, $T < 1150$ К по модели [1]), и область 2, в которой они это время увеличивают (при высоких температурах смеси, $T > 1150$ К по модели [1]). При этом увеличение радиуса частиц в первой области приводит к уменьшению времени задержки воспламенения, а во второй – к обратному эффекту: к увеличению времени задержки воспламенения. Однако граница раздела этих областей по настоящей модели находится при более низких температурах смеси, чем по модели [1], $T \sim 1050$ К.

Также отметим, что из сопоставления данных рисунка (а и б) следует, что в то время как расчет по модели [1] показывает слабое влияние радиусов частиц на значения времени задержки воспламенения, предложенная в настоящей работе модель

выявила более существенное влияние размера частиц на этот параметр, особенно в области 1 относительно низких начальных температур газовой среды.

Проведем сопоставление расчетных и экспериментальных [1] данных времен задержки воспламенения t_{ign} в зависимости от начальных значений температуры смеси T_{10} и давления P_0 по модели упрощенной кинетики [1] и модели (1), (5), (7)–(10) для значений начального радиуса частиц r_0 равного 10 и 15 мкм. В табл. 2 представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных по времени задержки воспламенения смесей метан – воздух и метан – воздух – частицы. Два последних столбца соответствуют расчетам по модифицированной математической модели.

Из табл. 2 видно разделение на описанные выше две области воспламенения: область, в которой частицы ускоряют воспламенение газовой смеси, и область, в которой замедляют. Так, для экспериментальных данных 1–4 расчетные времена задержки воспламенения чистого (без частиц) газа больше, чем экспериментальные, и добавление реагирующих частиц в чистую газовую смесь в расчетах приводит к уменьшению времени задержки воспламенения газовой смеси (область 1). Однако в эксперименте 5 наблюдается обратная картина: расчетные времена задержки воспламенения чистого (без частиц) газа меньше, чем экспериментальные, и добавление реагирующих частиц

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные данные времени задержки воспламенения смесей метан – воздух и метан – воздух – частицы

№	T_{10} , К	P_0 , атм	t_{ign} , мс				
			Эксперимент [1]	Расчет (газ) [1]	Расчет (газ + частицы) [1]	$r_0 = 10$ мкм	$r_0 = 15$ мкм
1	930	16,99	6	13,6	9	9,4	6,8
2	994	10,29	6,15	8,25	6,54	7,3	6,2
3	1 083	10,58	2,5	4,88	3,5	4,0	3,2
4	1 107	9,82	1,35	3,63	1,78	3,6	2,8
5	1 214	11,38	1,6	0,813	1,65	2,1	1,8

в чистую газовую смесь в расчетах приводит к увеличению времени задержки воспламенения газовой смеси (область 2). Итак, добавление частиц в реагирующую газовую смесь с такими термодинамическими параметрами может приводить как к уменьшению, так и к увеличению времени задержки воспламенения реагирующей газовой смеси. Отметим, что расчеты, проведенные по предложенной в настоящей работе модели, при низких значениях начальной температуры смеси (менее 1 100 К) дают более близкие к экспериментальным значения времени задержки воспламенения по сравнению с моделью [1], однако при высоких температурах (более 1 100 К) модель [1] дает более близкие к экспериментальным значения времени задержки воспламенения.

Выводы

1. Предложена физико-математическая модель воспламенения смесей метан – воздух в присутствии мелких металлических частиц, учитывающая детальные кинетические механизмы химических превращений реагирующей газовой смеси и гетерогенную химическую реакцию окисления и кинетику нарастания окисной пленки частиц.

2. Выявлено влияние температуры и давления смеси метан – воздух на время задержки воспламенения. Показано, что в зависимостях времени задержки воспламенения от температуры смеси существует две области воспламенения: область 1, в которой частицы ускоряют воспламенение газовой смеси (при низких температурах смеси, менее 1 050 К); область 2, в которой части-

цы замедляют воспламенение газовой смеси (при высоких температурах смеси, более 1 050 К).

3. Сопоставление данных по времени задержки воспламенения в смесях метан – воздух – частицы, полученных в расчетах по данной модели, по используемой нами ранее модели, и в экспериментах в установке быстрого сжатия, показало их удовлетворительное соответствие в области изменения температуры 900–1 200 К и давления 1–1,2 МПа. Выявлено, что расчеты, проведенные по предложенной в настоящей работе модели, при низких значениях начальной температуры смеси (менее 1 100 К) дают более близкие к экспериментальным значения времени задержки воспламенения по сравнению с используемой нами ранее моделью [1], однако при высоких температурах (более 1 100 К) модель [1] дает более близкие к экспериментальным значения времени задержки воспламенения.

Список литературы

1. Тропин Д. А., Федоров А. В., Пенязьков О. Г., Лецевич В. В. Времена задержки воспламенения в метановоздушной смеси в присутствии частиц железа // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50, № 6. С. 11–20.
2. Федоров А. В. Воспламенение газозвесей в режиме взаимодействующих континуумов // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 57–64.
3. Лецевич В. В., Пенязьков О. Г., Федоров А. В., Шульгин А. В., Ростен Ж. К. Условия и время задержки воспламенения микрочастиц железа в кислороде // Инже-

нерно-физический журнал. 2012. Т. 85, № 1. С. 139–144.

4. Тропин Д. А., Федоров А. В. Физико-математическое моделирование подавления детонации инертными частицами в смесях метан – кислород и метан – водород – кислород // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50, № 5. С. 48–52.

5. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / Под ред. Дж. Холла, Дж. Уатта; пер. с англ. В. В. Поспелова, Б. П. Герасимова; под ред. А. Д. Горбунова. М.: Мир, 1979. 312 с.

Материал поступил в редколлегию 08.11.2014

A. V. Fedorov, A. V. Shulgin, D. A. Tropin

**CALCULATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS
IN METHANE – IRON PARTICLES MIXTURE**

The refined model of ignition methane – air and reactive iron particle mixture that takes into account the kinetics of particles oxide film growth is developed. Comparison of the ignition delay times in methane-air-particles mixture obtained in the calculation of the proposed model with experimental data showed their satisfactory agreement in the range of temperatures 900–1200 K and pressures 1–1.2 MPa. At low exposure temperatures the new model describes the ignition delay time more accurately than our model constructed earlier.

Keywords: methane – air mixture, ignition delay time, reactive metal particles, detailed chemical kinetics, mathematic modeling.