

УДК 662.612:32

ВРЕМЯ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

Д. А. Тропин¹, А. В. Фёдоров¹, О. Г. Пенязьков², В. В. Лещевич²

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
d.a.tropin@itam.nsc.ru, fedorov@itam.nsc.ru

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
v.leshevich@dnr.itmo.by

Экспериментально исследовано воспламенение стехиометрической метановоздушной смеси в установке быстрого сжатия при температуре $900 \div 1200$ К и давлении $1 \div 1.2$ МПа. В ходе экспериментов зарегистрировано возникновение ярких точек в тракте установки. Измерения показали, что свечение в объеме появлялось практически сразу после окончания такта сжатия, в то время как воспламенение метановоздушной смеси начиналось только через $4 \div 5$ мс. Предположительно, эти яркие точки вызваны воспламенением мелкодисперсных частиц. Экспериментально получено, что воспламенение этих частиц вызывает уменьшение времени задержки воспламенения газовой смеси. Для теоретического описания этого явления предложена физико-математическая модель воспламенения смесей метан — кислород — азот/аргон в присутствии мелких металлических частиц, учитывающая как детальные кинетические механизмы химических превращений реагирующей газовой смеси, так и приведенные кинетические механизмы окисления металлических частиц. Расчеты по этой модели показали, что при низкой температуре (менее 1100 К) воспламенение частиц приводит к уменьшению периода задержки воспламенения газовой смеси.

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

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность изучения воспламенения метановых смесей обусловлена необходимостью обеспечения взрыво- и пожаробезопасности в угольных шахтах. Установлено, что из всех аварий на шахтах наиболее опасны взрывы метана. В результате их протекания часто возникают пожары, обрушения, завалы в горных выработках, отравления и другие не менее тяжелые последствия.

Эксперименты в ударных трубах и установках быстрого сжатия были и остаются основным источником данных, необходимых для верификации кинетических моделей воспламенения и горения топлив. Однако в настоящее время сложилось общее мнение, что измеряемая в экспериментах задержка самовоспламенения определяется не только периодом индук-

ции химической реакции в идеальных условиях, но и совокупностью явлений, сопряженных с экспериментом [1], таких, как флуктуация температуры или концентрации активных молекул и радикалов, газодинамическая флуктуация (например, эффекты, связанные с движением поршня в установке быстрого сжатия или с взаимодействием отраженной ударной волны с пограничным слоем в ударной трубе) и, наконец, наличие примесей в реагентах или на стенках тестовых камер, в том числе в виде твердых частиц [2]. Влияние этих процессов становится более значимым при увеличении индукционного периода реагирующей среды, т. е. при уменьшении температуры. При таких условиях происходит неоднородное воспламенение газовых смесей, которое начинается в отдельных очагах задолго до истечения индукционного периода в газовой смеси. Развитие дефлаграционных процессов из этих очагов приводит к дополнительному сжатию свежей реагирующей смеси и соответственно к уменьшению задержки самовоспламенения. Это явление названо «мягким» режимом воспламенения.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-31044-мол.а, 12-08-00311-а) и интеграционного проекта СО РАН — НАН Беларуси.

© Тропин Д. А., Фёдоров А. В., Пенязьков О. Г., Лещевич В. В., 2014.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по воспламенению стехиометрических метановоздушных смесей в установке быстрого сжатия. В экспериментах сразу после окончания такта сжатия было зарегистрировано образование ярких точек, однако воспламенение метановоздушной смеси начиналось только через $4 \div 5$ мс. Предположительно, эти яркие точки вызваны воспламенением мелких частиц. Для объяснения этого явления проведено физико-математическое моделирование воспламенения смесей метан — кислород — азот/аргон в присутствии мелких металлических частиц на основе модели механики гетерогенных сред, учитывающей детальные кинетические механизмы химических превращений реагирующей газовой смеси и приведенные кинетические механизмы окисления металлических частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Воспламенение стехиометрической метановоздушной смеси изучалось в установке быстрого сжатия при температуре ≈ 1000 К и давлении $1 \div 1.2$ МПа. Наблюдение проводилось через кварцевое окно в торцевой стенке цилиндра сжатия. Диаметр окна (50 мм) равен диаметру цилиндра. Применение длиннофокусного объектива обеспечило глубину резкости изображения по всей высоте камеры сгорания (20 мм). Визуализация проводилась с помощью цифровой фотокамеры DICAM-PRO фирмы PCO в режиме Double Trigger Mode, который позволяет получать последовательность из двух кадров с минимальным временем выдержки и интервалом между снимками, равными 500 нс. Начало фоторегистрации синхронизировано с помощью сигнала фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), регистрировавшего свечение из камеры сгорания через установленное в цилиндрической стенке камеры сгорания кварцевое окно диаметром 5 мм. Параллельно с помощью второго ФЭУ регистрировалось свечение возбужденных радикалов СН (переход $^2\Delta - ^2\Pi$). Перед фотокатодом этого ФЭУ были установлены два узкополосных интерференционных фильтра с длиной волны $\lambda = 430.4$ нм и 430.8 нм, $\Delta\lambda_{0.5} = 2.6$ нм. Изменение давления внутри камеры сгорания регистрировалось высокотемпературным пьезоэлектрическим датчиком давления Kistler 6031U18, смонтированным в цилиндрическую стенку. Все сигналы

регистрировались с помощью многоканального запоминающего осциллографа. Оценка температуры смеси в конце такта сжатия проводилась в предположении адиабатичности процесса на основании известного начального давления в цилиндре и измеренного давления в конце процесса. При этом для определения показателя адиабаты использовалась полиномиальная зависимость теплоемкости газовой смеси от температуры. Задержка самовоспламенения исследуемой смеси определялась по синхронно регистрируемым сигналам датчика давления и ФЭУ как временной интервал между окончанием такта сжатия и началом роста давления в камере, вызванным воспламенением смеси, либо моментом появления свечения возбужденных радикалов СН. Перед каждым экспериментом проводилась тщательная очистка внутренней поверхности цилиндра сжатия с помощью этанола и продувка очищенным сжатым воздухом. Реагирующая смесь готовилась из газов высокой чистоты в баллоне методом парциальных давлений и выдерживалась не менее суток. Перед экспериментом цилиндр сжатия вакуумировался до остаточного давления порядка 10 Па, а исследуемая газовая смесь подавалась через мембранный керамический фильтр с размером пор 80 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлены сигналы датчика давления и ФЭУ, зарегистрированные в серии экспериментов, проведенных при максимально

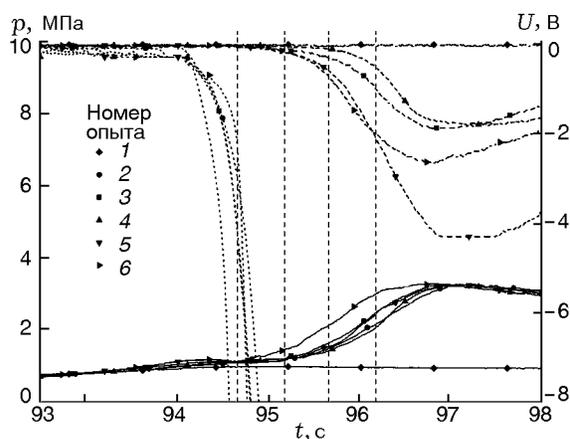


Рис. 1. Динамика давления (сплошные линии), излучения света (пунктирные линии) и свечения радикалов СН (штриховые линии)

одинаковых параметрах газовой среды в конце такта сжатия: 1.19 МПа и 1070 К. Сигналы в разных экспериментах совмещены на рис. 1 по моменту времени, в который синхронизирующие сигналы фотоэлектронного умножителя (пунктирные линии на рис. 1) достигали значения -300 мВ. Этот момент времени условно считался моментом появления свечения в камере сгорания и принимался за начало отсчета при фоторегистрации. Необходимо отметить, что несмотря на то, что зарегистрированные в разных экспериментах сигналы совмещены на рис. 1 с использованием сигналов ФЭУ, профили изменения давления хорошо совпадают, что иллюстрирует высокую повторяемость времени задержки воспламенения. В данной серии экспериментов задержка воспламенения воспроизводилась с точностью $\pm 5\%$ и составила в среднем 0.8 мс. Вертикальными штриховыми линиями на рис. 1 обозначены моменты времени, в которые были сделаны пары фотоснимков. Они представлены на рис. 2 в виде своеобразной матрицы экспериментов. Строка в этой матрице соответствует одному эксперименту (номер указан слева), столбец — определенной временной задержке фоторегистрации (указана сверху), устанавливаемой от момента появления свечения. Время выдержки каждого кадра 10 мкс. Как видно, воспламенение во всех экспериментах неодно-

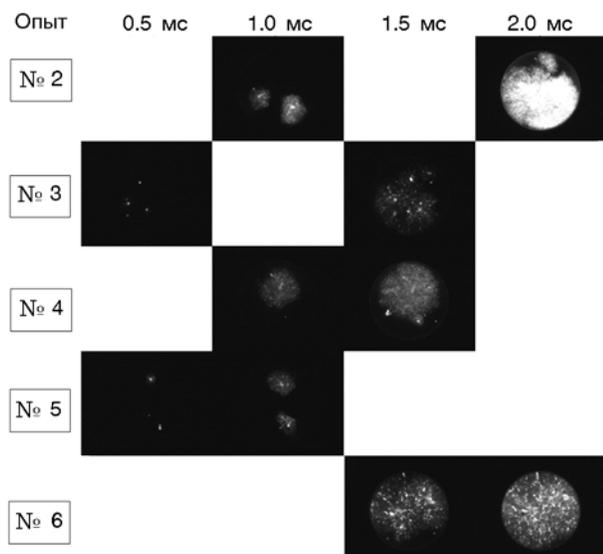


Рис. 2. Фотоснимки, сделанные скоростной фотокамерой в экспериментах № 2–6 через 0.5, 1, 1.5 и 2 мс от момента появления свечения в объеме

родно распределено по сечению камеры сгорания и начинается в одном или нескольких очагах. По мере распространения фронта реакции возникают новые очаги, а также происходит объединение реагирующих областей. Это приводит к тому, что фронт реакции имеет сложную поверхность, лишь иногда сходную со сферической.

Наблюдаемые на основном фоне свечения на снимках яркие точки, особенно в начале процесса, на наш взгляд, вызваны горящими частицами. На последующих кадрах видно, что фронт реакции начинает распространяться именно из этих точек (опыт № 5 на рис. 2).

Из сопоставления рис. 2 и рис. 1 следует, что прирост давления становится заметным только со второго кадра (1 мс), а к моменту четвертого кадра (2.0 мс) прирост давления достигает только $\approx 50\%$.

При уменьшении температуры до 1000 К воспроизводимость измерений задержки воспламенения сильно ухудшается. При одинаковых условиях в одних экспериментах смесь загоралась с задержкой, в других воспламенение происходило в процессе сжатия либо вообще не наблюдалось. Это также может свидетельствовать о том, что инициирование реакции вызвано возгоранием посторонних частиц, наличие и размер которых носят случайный характер. Поэтому при более низкой температуре, когда время индукции реакции газовой смеси сильно возрастает, эффект от присутствия частиц становится более выраженным. На рис. 3 представлены фотоснимки, сделанные в период индукции газовой смеси, находящейся при температуре 998 К и давлении 1.049 МПа. Зарегистрированные сигналы датчика давления и ФЭУ показаны на рис. 4. Вертикальными штриховыми линиями на нем отмечены моменты времени, соответствующие снимкам, приведенным на рис. 3.

Из сопоставления сигналов ФЭУ, используемого для синхронизации (линия 2 на рис. 4), и сигналов датчика давления и второго ФЭУ со светофильтром видно, что одиночные вспышки света в камере сгорания появляются намного раньше начала прироста давления, основного свечения и излучения радикалов СН. Это свидетельствует о том, что яркие точки на кадрах вызваны воспламенением не газовой смеси, а посторонних частиц. В последующем они вызывают более раннее воспламенение газовой среды. При дальнейшем снижении температу-

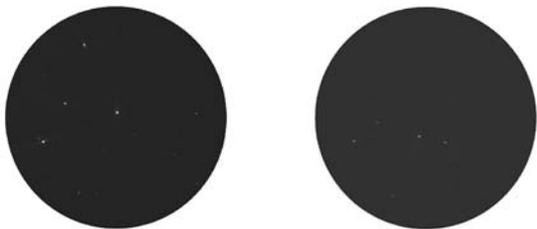


Рис. 3. Последовательность изображений, полученная в эксперименте № 7:

первый кадр сделан с экспозицией 50 мкс от момента появления свечения в камере сгорания, второй — с задержкой 1 мс после первого с той же экспозицией

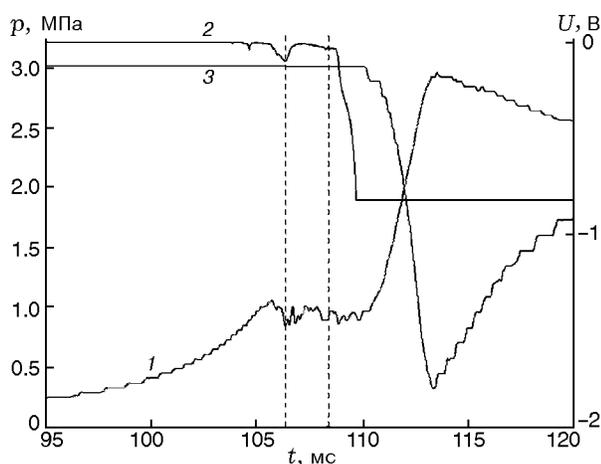


Рис. 4. Динамика давления (1), основного свечения (2) и излучения СН (3), зарегистрированные в эксперименте № 7

ры этот эффект ослабевает, так как воспламенение частиц, размер которых достаточен для инициирования реакции в газовой смеси, происходит позже периода индукции воспламенения самой газовой смеси.

Факт того, что яркие точки, заснятые на кадрах, а также одиночные вспышки света, регистрируемые ФЭУ до появления основного свечения, связаны именно с посторонними частицами, был дополнительно проверен в экспериментах с использованием только окислительной (без метана) среды. Например, в эксперименте только с окислительной газовой смесью (50 % O_2 и 50 % N_2) на кадрах с большим временем экспозиции (75 мс) присутствуют длинные узкие треки (рис. 5). Первый кадр был засвечен в течение всего процесса сжатия, второй — в последующие 75 мс. Как видно из первого снимка, уже в ходе сжатия произошло воспламенение одиночной частицы. Боль-



Рис. 5. Последовательность кадров, зарегистрированных в эксперименте с окислительной газовой средой 50 % O_2 + 50 % N_2 :

первый кадр сделан с экспозицией 75 мс от начала процесса сжатия, второй — с задержкой 500 нс после первого с той же экспозицией

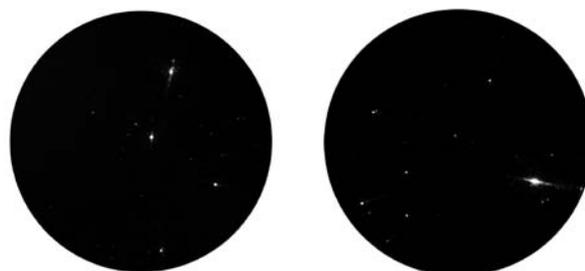


Рис. 6. Последовательность кадров, зарегистрированных в эксперименте с воздухом:

первый кадр сделан с экспозицией 50 мкс от момента появления свечения, второй — с задержкой 1 мс после первого с той же экспозицией

шое количество треков на втором кадре связано с тем, что смесь перед экспериментом специально подавалась мимо фильтра, а стенки цилиндра не очищались, что увеличило количество загрязняющих частиц в тестовом объеме. Кроме того, данная смесь обогащена кислородом. Это создало благоприятные условия для воспламенения частиц при температуре газовой среды ≈ 930 К. Тем не менее в эксперименте с воздухом (смесь 20.9 % O_2 + 79.1 % N_2), подаваемым через фильтр в тщательно очищенный цилиндр сжатия, было зарегистрировано воспламенение частиц в виде ярких точек на кадрах с коротким временем экспозиции (рис. 6), а также зарегистрированы отдельные пики сигнала фотоэлектронного умножителя (линия 2 рис. 7).

Последующая часть работы посвящена моделированию данного явления в рамках механики гетерогенных сред.

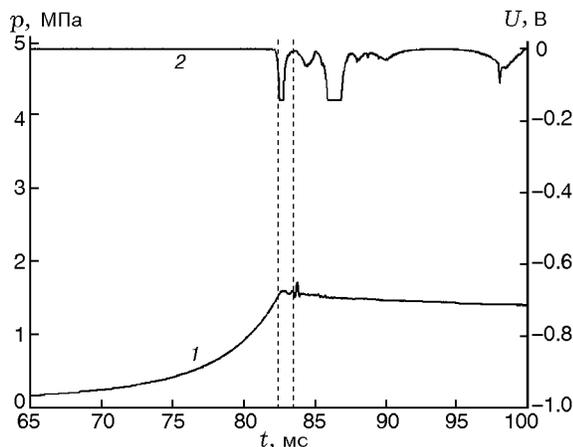


Рис. 7. Динамика давления (1) и свечения (2) в эксперименте с воздухом:

первой вертикальной штриховой линией обозначен момент времени, когда был сделан верхний фотоснимок, представленный на рис. 6, второй линией — нижний фотоснимок

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим пространство, заполненное в начальный момент времени смесью метан — кислород — азот/аргон при высоком давлении ($8 \div 17$ атм) и температуре $900 \div 1\,400$ К, а также распределенными в пространстве мелкодисперсными частицами железа. Будем рассматривать задачу о химических превращениях в такой смеси. Тепловая история газозвеси в точечном приближении описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dT_1}{dt} = & -\frac{1}{c_{v1}} \left[\sum_{i=1}^{15} (c_{v1,i}T + h_{0i} - c_{p1}T_{00}) \frac{d\xi_i}{dt} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{1-\zeta} \left((e_2 - e_1) \frac{d\zeta}{dt} + c_{p2}\zeta \frac{dT_2}{dt} \right) \right], \quad (1) \\ \frac{dT_2}{dt} = & \frac{6\lambda_1 Nu}{c_{p2} \rho_{22} d^2} (T_1 - T_2). \end{aligned}$$

Здесь T_1, T_2 — температура газа и частиц, c_{v1}, c_{p1} — теплоемкость газа при постоянном объеме и постоянном давлении, c_{p2} — теплоемкость частиц, h_{0i} — энтальпия образования компонента, ξ_i — массовая концентрация компонента газовой смеси, λ_1 — теплопроводность газовой смеси, ζ — массовая концентрация частиц, ρ_{22} — истинная плотность частиц, d — диаметр частиц, $T_{00} = 298.15$ К, $Nu = 2 +$

$0.6Re^{1/2}Pr^{1/3}$ — число Нуссельта, $e_1 = c_{v1}T_1 + \sum_{i=1}^{15} \xi_i h_{0,i} - c_{p1}T_{00}$ — внутренняя энергия газовой смеси, $e_2 = c_{p2}T_2 + Q$ — внутренняя энергия частиц, Q — тепловыделение за счет горения частиц. Дополним систему (1) уравнением состояния для газовой смеси в целом

$$p = \rho_{11} T_1 R \sum_{i=1}^{15} \frac{\xi_i}{M_i}, \quad (2)$$

уравнениями детальной кинетики для газовой смеси

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_i}{dt} = & \frac{1}{\rho} M_i \sum_{r=1}^l \rho^{m_r} (\nu'_{ir} - \nu_{ir}) \times \\ & \times \left[k_{fr} \prod_{\beta=1}^{15} \left(\frac{\xi_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu_{\beta r}} - k_{br} \prod_{\beta=1}^{15} \left(\frac{\xi_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta r}} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

и уравнением приведенной кинетики для частиц

$$\frac{d\zeta}{dt} = -\frac{\zeta - \zeta_k}{\tau_{\zeta}} \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right). \quad (4)$$

Здесь M_i — молекулярная масса компонента, m_r — порядок r -й реакции, $i \in [1, 15]$, $\nu_{\beta r}, \nu'_{ir}$ — стехиометрические коэффициенты, обозначенные штрихом относятся к продуктам реакции, k_{fr}, k_{br} — скорости прямой и обратной реакций.

Система (1)–(4) позволяет после постановки соответствующей начально-краевой задачи воспламенения и горения реагирующей газовой смеси и твердых металлических частиц рассчитать тепловую историю такой смеси.

МОДЕЛЬ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ РЕАГИРУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ И ЕЕ ВЕРИФИКАЦИЯ

Для описания кинетики воспламенения и горения реагирующей смеси метан — кислород — азот/аргон используем упрощенную детальную кинетическую схему [3], которая учитывает 92 прямые и обратные реакции с участием пятнадцати компонентов ($H_2, O_2, H_2O, OH, O, H, NO_2, H_2O_2, CH_4, CH_3, CH_3O, CH_2O, HCO, CO_2, CO$). Упрощение заключалась в следующем. В механизме окисления метана

присутствуют две ветви: распад на более простые углеводороды с образованием угарного и углекислого газа и образование сложных углеводородов (молекул, содержащих несколько атомов углерода). В [4] детально описаны элементарные реакции, происходящие при окислении метана, и сделан качественный вывод, что ветвь образования сложных углеводородов практически не влияет на воспламенение и горение метана, так как концентрации этих углеводородов практически равны нулю. Поэтому мы исключили эту ветвь из кинетики [3]. Полный механизм окисления метана рассмотрен в работах [5, 6]. Элементарные реакции и выражения для их скоростей даны в [3].

В работе [3] была проведена верификация полной кинетической схемы по времени индукции. Показано, что рассчитанные по данной схеме период индукции и длина зоны индукции хорошо коррелируют с экспериментальными данными независимо от типа топлива (метан или водород), разбавления азотом, начального давления и начальной температуры смеси. В дополнение к этим тестовым расчетам покажем, что модифицированная кинетическая схема также удовлетворительно описывает экспериментальные данные еще и вне зависимости от количества окислителя и разбавления другим инертным газом — аргоном. На рис. 8 приведены расчетные и экспериментальные зависимости [7] времени задержки воспламенения метана от температуры за ударной волной. Наблюдается удовлетворительное соот-

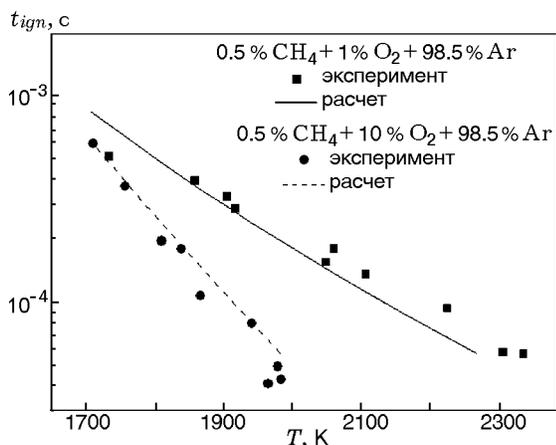


Рис. 8. Зависимость времени задержки воспламенения метана от температуры за ударной волной. Сравнение расчетных данных с экспериментальными [7]

ветствие результатов расчета с данными экспериментов, отличающихся содержанием окислителя (кислорода) и инертного газа (аргона). Для смеси с большим количеством инертного газа и малым количеством окислителя расчет дает слегка заниженные значения времени задержки воспламенения, для смеси с меньшим количеством инертного газа и большим количеством окислителя — слегка завышенные значения по сравнению с экспериментальными данными.

ВРЕМЯ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В СМЕСИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Рассмотрим, как реагирующие частицы влияют на воспламенение газовой смеси. На рис. 9 представлены зависимости времени задержки воспламенения стехиометрической смеси метан — воздух (9.51 % CH_4 + 19.01 % O_2 + 71.48 % N_2) и смесей метан — воздух с частицами железа диаметром 10, 20, 30 мкм от начальной температуры смеси. Начальное давление смеси 10 атм. На рисунке видны две области: 1) область, в которой частицы уменьшают время задержки воспламенения метана (при низкой температуре смеси), 2) область, в которой они это время увеличивают (при высокой температуре смеси). Такое разделение вызвано тем, что в первой области частицы воспламеняются и сгорают быстрее газа, отдавая ему при этом все тепло (энергию). Во второй же области газ воспламеняется раньше частиц

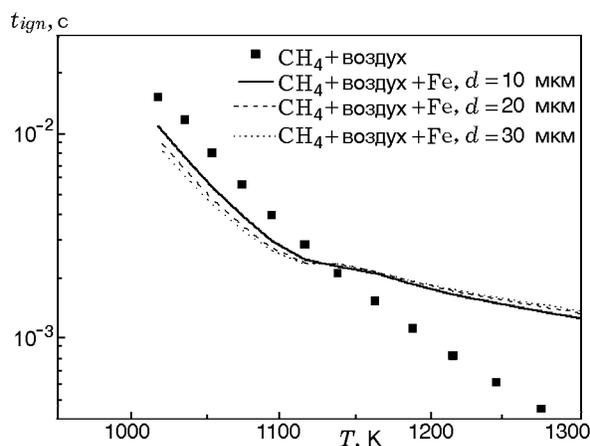


Рис. 9. Зависимость времени задержки воспламенения смеси метан — воздух — реагирующие частицы от температуры

и увеличение времени задержки воспламенения смеси реагирующий газ — частицы по сравнению с чистым газом вызвано тем, что часть энергии газа уходит на нагрев частиц. В точке пересечения кривых для смесей реагирующих газов и смесей газ — частицы тепловыделение за счет горения частиц намного меньше тепловыделения в газе:

$$Q_2 = Q_{2,ch} + Q_{2,th} = \frac{1}{1-\zeta} \left[(e_2 - e_1) \frac{d\zeta}{dt} + c_{p2} \zeta \frac{dT_2}{dt} \right] \ll \ll \sum_{i=1}^{15} (c_{v1,i} T + h_{0i} - c_{p1} T_{00}) \frac{d\xi_i}{dt} = Q_1, \quad (5)$$

где Q_1 — тепловыделение в газе, $Q_{2,ch}$ — тепловыделение за счет горения частиц, $Q_{2,th}$ — конвективный отъём тепла (энергии) у газа за счет прогрева частиц ($Q_{2,th} < 0$). Таким образом, в первой области выполняется соотношение $Q_2 \gg Q_1$, во второй области —

$$Q_{2,th} = \left| \frac{\zeta}{1-\zeta} c_{p2} \frac{dT_2}{dt} \right| \gg \gg \sum_{i=1}^{15} (c_{v1,i} T + h_{0i} - c_{p1} T_{00}) \frac{d\xi_i}{dt} = Q_1, \quad (6)$$

$$Q_{2,ch} = (e_2 - e_1) \frac{d\zeta}{dt} \approx 0.$$

Кроме того, видно, что увеличение диаметра частиц в первой области приводит к уменьшению времени задержки воспламенения, а во второй — к его увеличению. Это происходит потому, что при росте диаметра частиц уменьшается отъём тепла частицами от газа за счет конвекции ($Q_{2,th}$) и, таким образом, больше тепла (энергии) идет на нагрев газа.

Следует отметить, что в работе [8] были проведены подобные расчеты по воспламенению стехиометрической водородовоздушной смеси в присутствии частиц железа (Fe) и оксидов железа (FeO) при температуре порядка 1000 К и давлении 1 атм. В расчетах использовались детальные кинетические механизмы окисления как для газовой смеси, так и для частиц. Было показано, что в зависимости от объемной концентрации частиц существуют области, в которых частицы ускоряют воспламенение газовой смеси (при объемной концентрации

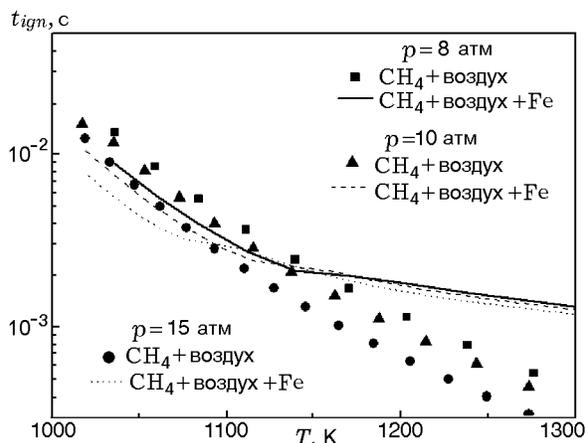


Рис. 10. Зависимость времени задержки воспламенения смеси метан — воздух — реагирующие частицы от температуры при различном давлении смеси

частиц менее 10^{-4}), и области, в которых они замедляют воспламенение газовой смеси (при объемной концентрации частиц более 10^{-4}). В нашей работе показано, что такие области возникают также и при изменении температуры смеси.

Также интересно посмотреть, каким образом влияет начальное давление смеси на время задержки воспламенения. На рис. 10 представлены зависимости времени задержки воспламенения смесей без частиц и с частицами при давлении 8, 10, 15 атм. Видно, что увеличение давления смеси приводит к уменьшению времени задержки воспламенения в обеих областях как в чистой газовой смеси, так и в смеси с частицами. Кроме того, увеличение давления смеси смещает точку раздела областей в сторону низкой температуры, т. е. момент, при котором выполняется неравенство (5), наступает при более низкой температуре смеси. Это свидетельствует об очень сильном влиянии давления смеси на тепловыделение в газовой фазе (Q_1) и о незначительном влиянии в твердой фазе (Q_2).

Кроме того, полезным представляется провести сопоставление результатов расчетов и экспериментов. В таблице представлены расчетные и экспериментальные данные по времени задержки воспламенения смесей метан — воздух и метан — воздух — частицы. Видно, что в экспериментах 1–4 время задержки воспламенения меньше, чем в расчете для чистого газа. Добавление же частиц в реагирующую

Время задержки воспламенения смеси метан — воздух с частицами железа.
Сравнение с экспериментами

№ п/п	p , МПа	T , К	t_{ign} , мс		
			эксперимент	расчет	
				чистый газ	газ — частицы
1	1.699	930	6	13.6	9
2	1.029	994	6.15	8.25	6.54
3	1.058	1 083	2.5	4.88	3.5
4	0.982	1 107	1.35	3.63	1.78
5	1.02	1 147	6	1.62	4.46
6	1.138	1 214	1.6	0.813	1.65

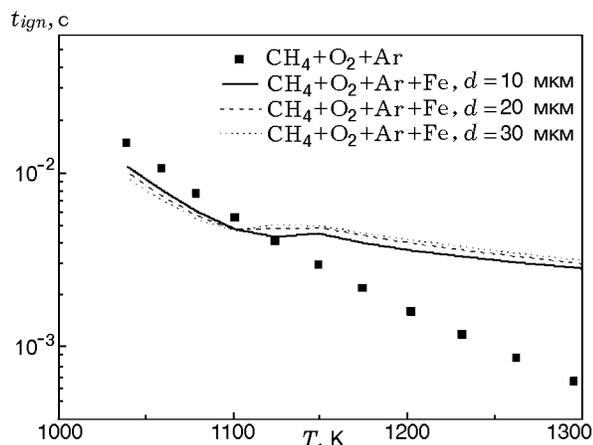


Рис. 11. Зависимость времени задержки воспламенения смеси метан — кислород — аргон — реагирующие частицы от температуры

щую газовую смесь с такими термодинамическими параметрами приводит к уменьшению расчетного времени задержки воспламенения (область 1), и оно становится примерно равным экспериментальному. Однако в экспериментах 5, 6 время задержки воспламенения больше, чем в расчете с чистым газом. И при таких термодинамических параметрах смеси добавление частиц в смесь приводит к увеличению расчетного времени задержки воспламенения (область 2), которое становится практически равным экспериментальному.

Были проведены также расчеты для смесей, в которых в качестве инертного газа выступал не азот, а аргон. Состав смеси был следующим: 9.51 % CH_4 + 19.01 % O_2 + 71.48 % Ar . На рис. 11 представлены зависимости времени задержки воспламенения смеси

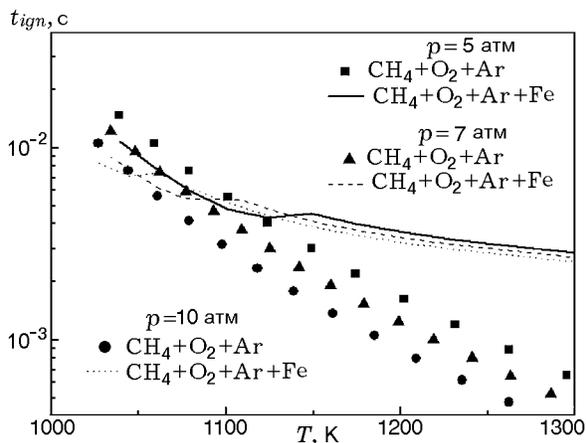


Рис. 12. Зависимость времени задержки воспламенения смеси метан — кислород — аргон — реагирующие частицы от температуры при различном давлении смеси

метан — кислород — аргон и смесей метан — кислород — аргон с частицами железа диаметром 10, 20, 30 мкм от начальной температуры смеси. Видно, что две области воспламенения сохраняются и в такой смеси с аргонном. Однако точка пересечения зависимостей для чистого газа и газа с частицами, в которой выполняется неравенство (5), слегка сместилась в область низких температур. Но все остальные эффекты остались такими же, как в смесях метан — воздух — частицы.

Рассмотрим, как влияет начальное давление смеси метан — кислород — аргон — частицы на время задержки воспламенения. На рис. 12 приведены соответствующие зависимости для смесей без частиц и с частицами при давлении 5, 7, 10 атм. Видно, что увеличе-

ние давления в смеси приводит к значительному смещению точки раздела двух областей. То есть в смеси метан — кислород — аргон — частицы влияние давления на тепловыделение в газе (Q_1) значительно больше, чем в смеси метан — воздух — частицы, а остальные эффекты точно такие же.

Как уже было сказано выше, разделение воспламенения на две области связано с соотношением времен реагирования частиц и метана. Если это время для частиц меньше, чем для газовой смеси, то период задержки воспламенения газозвеси уменьшается (область 1), если больше — имеет место обратный эффект (область 2). Теперь попробуем изменить характерное время реагирования частиц, т. е. время химической релаксации (τ_ζ). Так, на рис. 13 представлены зависимости времени задержки воспламенения от начальной температуры в смеси метан — кислород — аргон — частицы при $\tau_\zeta = 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-6} . Видно, что уменьшение времени химической релаксации частиц приводит к смещению точки раздела двух областей в сторону высоких температур смеси, т. е. к увеличению области 1 и уменьшению области 2. Таким образом, при малом времени химической релаксации частицы ускоряют воспламенение реагирующей газовой смеси в большем диапазоне температур смеси.

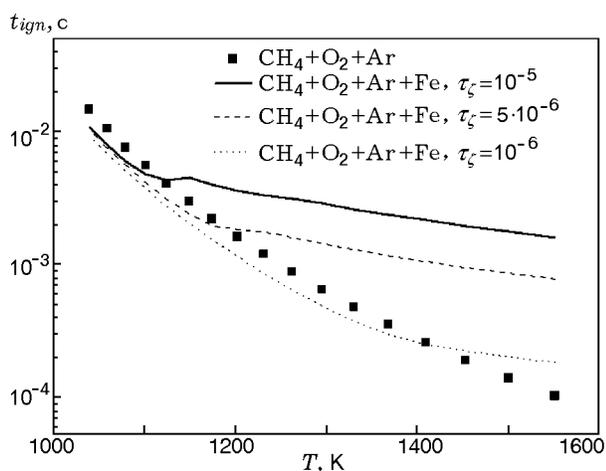


Рис. 13. Зависимость времени задержки воспламенения смеси метан — кислород — аргон — реагирующие частицы от температуры при различном времени химической релаксации частиц

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказан факт того, что развитие процесса воспламенения стехиометрической смеси метана с воздухом при температуре $900 \div 1200$ К в установке быстрого сжатия определяется наличием посторонних реагирующих частиц, которые могут присутствовать в тестовом объеме экспериментальной установки. Воспламенение этих частиц вызывает снижение задержки воспламенения газовой смеси и соответственно расхождение между результатами идеализированных расчетов и экспериментальных измерений.

2. Предложена физико-математическая модель воспламенения смесей метан — кислород — азот/аргон в присутствии мелких металлических частиц, учитывающая детальные кинетические механизмы химических превращений реагирующей газовой смеси и приведенные кинетические механизмы окисления металлических частиц.

3. Выявлено влияние температуры и давления смеси метан — кислород — азот/аргон на время задержки воспламенения. Показано, что в зависимости от температуры существует две области воспламенения: в одной частицы ускоряют воспламенение газовой смеси (при низких температурах смеси), в другой — замедляют ее воспламенение (при высоких температурах).

4. Сравнение данных по времени задержки воспламенения в смесях метан — воздух — частицы, полученных в расчетах и экспериментах в установке быстрого сжатия, показало их удовлетворительное соответствие в областях температуры $900 \div 1200$ К и давления $1 \div 1.2$ МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dryer F. L., Chaos M. Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications // *Combust. Flame*. — 2008. — V. 152. — P. 293–299.
2. Borisov A. A. On the origin of exothermic centers in gaseous mixtures // *Acta Astronaut.* — 1974. — V. 1. — P. 909–920.
3. Вестбрук Ч., Уртъев П. Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации // *Физика горения и взрыва*. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 65–76.
4. Law C. K. *Combustion Physics*. — Cambridge Univ. Press, 2006.

5. **Westbrook C. K., Creighton J., Dryer F. L.** A numerical model of chemical kinetics of combustion in turbulent flow reactor // J. Phys. Chem. — 1977. — V. 81. — P. 2542.
6. **Westbrook C. K.** Comprehensive mechanism for methanol oxidation // Combust. Sci. Technol. — 1979. — V. 20. — P. 125–140.
7. **Hidaka Y., Gardiner W. C. Jr., Eubank C. S.** Shock-tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation // J. Mol. Sci. — 1982. — V. 2. — P. 141–153.
8. **Linteris G. T., Babushok V. I.** Promotion of inhibition of hydrogen-air ignition by iron-containing compounds // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32. — P. 2535–2542.

Поступила в редакцию 26/XI 2013 г.
