

ПАРАМЕТРЫ МАКРОКИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЧИСЛЕННОМ РАСЧЕТЕ АВАРИЙНЫХ ВЗРЫВОВ В ГОРНЫХ ВЫРАБОТКАХ

В.В. Соболев, НТУ «Днепровская политехника», Украина

Н.Н. Налысько, ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», Украина

Л.И. Барташевская, НТУ «Днепровская политехника», Украина

В работе анализируются параметры кинетического уравнения по отношению к экспериментальным данным. Установлена прямая связь макрокинетических характеристик химической реакции с параметрами разрывного течения реагирующего газового потока. На основании этого получены Аррениусовские характеристики реакции – предэкспонент и эффективная энергия активации для рассматриваемых углеводородов. Полученные параметры макрокинетики позволяют применять простые кинетические механизмы в практических расчетах процессов дефлаграционного и детонационного горения, и прогнозировать с достаточной степенью точности параметры аварийных взрывов в условиях горных выработок.

Постановка проблемы. Взрывы шахтной атмосферы в горных выработках являются наиболее тяжелыми видами аварий по разрушающей способности и воздействию на людей. Особенно опасным является возможность неоднократных взрывов при возникновении подземных пожаров. Это обусловлено пиролизом угольного вещества в процессе эндогенного пожара и выделением в атмосферу тяжелых и непредельных углеводородов. Защита персонала и горноспасателей, ведущих аварийные работы, от ударных воздушных волн (УВВ) обеспечивается безопасным расстоянием и взрывозащитными сооружениями. Поэтому задача достоверного расчета параметров ударных волн является актуальной с точки зрения безопасности людей и прогнозирования динамических нагрузок на взрывозащитные сооружения.

В настоящее время, для расчета параметров ударных воздушных волн, широко используется метод компьютерного моделирования движения потоков газов – CFD Methods, позволяющий рассчитывать параметры движения сверхзвуковых разрывных газовых потоков. Источником энергии начального импульса в таких газовых потоках, чаще всего является скачек давления в некоторой области – модель мгновенного взрыва. Данная модель является упрощением дефлаграционных и детонационных процессов горения газозвуковых смесей. Начальное избыточное давление в модели задается на основе экспериментальных данных. Такой подход заложен в действующих нормативных документах по расчету УВВ. Значительное количество пострадавших горноспасателей за последние 10 лет, именно от повторных взрывов, свидетельствует, в т.ч. и о неполном учете факторов формирования УВВ при аварийных взрывах. Более приближенным к реальности является применение в расчете моделей горения реагирующих газовых потоков.

Анализ последних исследований и публикаций. Работы в этом направлении проводились в СО РАН [1] и НИИГД «Респиратор» [2]. В первой работе, процесс горения рассматривается как мгновенный скачек температуры в заданном объеме, по которой затем определяется давление газа:

$$T = T_0 + \frac{Q\rho_{CH_4}}{C_v\rho}, \quad P = n \cdot k \cdot T,$$

где Q – теплота сгорания метана, k – постоянная Больцмана.

По сути это модель мгновенного взрыва, которая также использовалась в работе [3]. В работе [2] горение представлено процессом тепловыделения в слое распространяющемся по неподвижной метановоздушной среде:

$$Q_+ = Q \cdot \rho \cdot S \cdot U_{гор} \cdot g(x)$$

где $U_{гор}$ – скорость распространения пламени; $g(x)$ – П-образная функция, признак наличия метана в конкретной точке расчетной схемы.

Подобный подход реализован в работе [4]. В ней, для моделирования горения в численную схему вводится параметр f непрерывный лагранжевый маркер, который отслеживает «исходные», «сгоревшие» и «горящие» расчетные ячейки. В «горящей» ячейке вычисляется тепловыделение по массе метана. Скорость смещения фронта горения определяется относительно изменения температуры:

$$U_B = U_{BNC}(T/T_{NC})^\beta$$

где U_{BNC} – нормальная скорость распространения пламени в неподвижной смеси при н.у.; T , T_{NC} – текущая и начальная температура; β – показатель степенной зависимости.

В работе [5] расчет аварийного взрыва рассматривался в рамках химической кинетики горения реагирующих газовых потоков. Скорость горения и соответственно скорость энерговыделения определялась с учетом закона действующих масс предварительно перемешанных газов.

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Одной из сложностей совместного решения газодинамической задачи течения газов и задачи кинетики горения реагирующих потоков, которая решается в работе [5], является выбор и установления параметров кинетического механизма горения. Существующие детальные кинетические механизмы, учитывающие многие сотни реакций, в основном используются для стационарных режимов горения. Точность этих моделей ухудшается при переходе к сложным газодинамическим задачам, когда необходимо объединять кинетику с быстрыми течениями среды (детонация, дефлаграция). В этих случаях как правило используют макрокинетический подход или вводят параметры «неклассической» кинетики характеризующие совместные процессы кинетики горения и газодинамики, например, обобщенную кинетическую характеристику \bar{P} [6]:

$$\bar{P} = -\beta \cdot \partial c / \partial t, \quad \beta = -\frac{(\gamma - 1)Q}{V},$$

где c – концентрация горючего, t – время, γ – показатель адиабаты, Q – тепловой эффект реакции, V – удельный объем.

В работе [5] макрокинетический подход используется на основе численного решения задачи методом крупных частиц. Однако, известные параметры уравнения закона действующих масс для брутто-реакций использовать в данной задаче невозможно из-за несовпадения условий для которых они были получены.

Формулировка целей статьи. Установление эффективных параметров макрокинетики горения углеводородов в режиме дефлаграция и детонация для схемы численного счета аварийных взрывов в горных выработках.

Изложение основного материала. Особенность реакций горения углеводородов в режиме детонации и дефлаграции, при движении газовых потоков в протяженных каналах, состоит в том, что скорость распространения фронта горения обусловлена не только цепно-тепловыми и концентрационными эффектами химических реакций, но и газодинамическими эффектами течения: турбулизацией потока, ударным сжатием, вызывающим очаговое воспламенение, т.е. возникновение горячих точек инициирования реакции в свежей смеси (приводит к возникновению ячеистого фронта детонационного горения) [7]. Данные эффекты невозможно учесть в детальных кинетических механизмах реакции (ДКМ), поэтому в подобных случаях используют глобальные механизмы.

В работах В.И. Бабушок, А.Н. Дакданча приводится систематизация макрокинетических параметров высокотемпературных газофазных реакций и показано, что они являются аппроксимацией описания кинетики протекания сложных реакции. Ее экстраполяция на иной тип процесса могут привести к неверным результатам, т.е. брутто-стадии не независимые как элементарные. Численные значения параметров зависят от типа процесса, начальных условий и брутто-схемы. Порядки реакций по отдельным компонентам могут не соответствовать стехиометрии уравнению. Для нахождения параметров макрокинетики конкретного процесса

применяют три подхода. Задавшись видом кинетического уравнения анализируют его параметры по отношению, в первом случае, к экспериментальным данным [8], во втором случае, материалом для сравнительного анализа могут служить данные численных расчетов с ДКМ и в третьем случае редуцирование ДКМ до глобальной схемы.

В данной работе используется первый подход. В этом случае решается обратная кинетическая задача, где параметры макрокинетики, обычно, получают косвенным путем: экспериментальные данные, согласно закона действующих масс, обрабатываются различными методами (интегральным, дифференциальным, методом периодов полупревращений, графическим дифференцированием кинетической кривой и др.). Однако, получение экспериментальных данных для взрывных химических реакций встречает серьезные трудности обусловленными размерами зоны реакции не превышающими долей миллиметра, недостаточностью разрешения по времени экспериментальных методик (субмикросекундное время реакции) и других факторов приводящих к погрешностям в прямых измерениях и возникновении неединственности решений. Как известно, достаточным условием существования единственности решения является возможность измерения концентраций всех компонентов в любой момент времени с любой точностью. Такую возможность позволяет получить совместное численное решение уравнений газодинамики и химической кинетики [5]. В результате, в численном эксперименте, возможно установление прямой связи макрокинетических характеристик химической реакции с параметрами разрывного течения реагирующего газового потока: скоростью, давлением во фронте и за фронтом детонационной или дефлаграционной волны, температурой газа.

Рассмотрим двумерное течение газа в горной выработке, которая в математической постановке задачи представлена в виде цилиндрического канала в цилиндрических координатах z, r (z – ось вдоль выработки, r – радиус-вектор). Следуя обычным соглашениям о малосущественности вязкости, динамика течения реагирующего газового потока может быть представлена уравнениями Эйлера, в дивергентном виде, в цилиндрической симметрии (неразрывности и движения):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{W}) = 0, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \text{div}(\rho u \vec{W}) + \frac{\partial P}{\partial z} &= -\tau_{mp} \frac{\Pi}{S} dz, \\ \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \text{div}(\rho v \vec{W}) + \frac{\partial P}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где ρ – плотность; P – давление; \vec{W} – вектор скорости; τ_{mp} – напряжение поверхностных сил трения; S, Π – поперечное сечение и периметр выработки; t – время; u, v – компоненты скорости \vec{W} по оси z и r соответственно.

Диссипация энергии газового потока за счет потерь на трение о стенку канала определяется правой частью уравнения (2) и находится согласно теории механики жидкости и газа, следующим образом:

$$\tau_{mp} = \frac{1}{8} c_f \rho u^2, \quad c_f = 0,0032 + \frac{0,221}{R_e^{0,237}}, \quad R_e = \frac{\rho u D_{экв}}{\mu}, \quad D_{экв} = \frac{4S}{\Pi},$$

где c_f – коэффициент сопротивления; μ – коэффициент динамической вязкости газа; R_e – число Рейнольдса; $D_{экв}$ – эквивалентный диаметр прямолинейного участка выработки.

Уравнение энергии имеет вид:

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \text{div}(\rho E \vec{W}) + \text{div}(P \vec{W}) = q \Pi + q_x \rho \frac{\partial a}{\partial t}, \quad (3)$$

где E – удельная полная энергия; q – плотность теплового потока в стенку канала; q_x – тепловой эффект химической реакции горения углеводородов; a – мольная доля углеводорода

в шахтной атмосфере.

Баланс тепловой энергии в теплообмене со стенкой канала, представленный в правой части уравнения (3) членом $q\Pi$, учитывается граничными условиями III рода по теплопроводности:

$$q = \alpha_s (T_s - T),$$

где α_s – коэффициент теплообмена; T_s – температура стенки; T – средняя по сечению выработки температура газа.

$$\alpha_s = \frac{N_u \cdot \lambda_B}{D_{\text{экв}}}; \quad N_u = 0,22 R_e^{0,5} P_r^{0,47} B, \quad P_r = \frac{\rho l}{\lambda_g},$$

где N_u – число Нуссельта, P_r – число Прандтля; λ_g – коэффициент теплопроводности газа стенки канала, B – поправочный коэффициент, учитывающий влияние шероховатости стенок на процесс теплообмена,

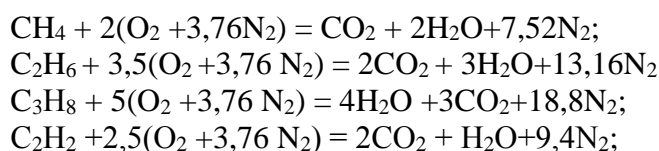
Для замыкания системы используется уравнение состояния для газа:

$$P = (\gamma - 1)\rho \cdot J, \quad (4)$$

которое по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, однако, в уравнении (4) показатель адиабаты γ и соответственно теплоемкости c_p и c_v задаются как функции температуры как для воздуха, так и для смеси углеводород-воздух:

$$c_v(T), \quad c_p(T), \quad \gamma = \gamma(T) = c_p(T)/c_v(T).$$

Правая часть уравнения баланса энергии (3) включает член скорости притока тепла в процессе взрывного горения $q_x \cdot \rho \cdot \partial \alpha / \partial t$, который является функцией кинетики химической реакции. Кинетика рассчитывается по глобальному механизму. Для этого приняты следующие брутто-уравнения горения наиболее вероятных углеводородов (метан, этан, пропан, ацетилен) в воздухе:



Скорость реакции по i -ому компоненту $i=1, 2$ задается согласно закона действующих масс, в форме Аррениуса:

$$-\frac{dc_i}{dt} = Z \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Pi c_i^{v_i} \quad (5)$$

где Z , E_a , v_i – эффективные макрокинетические параметры: предэкспоненциальный множитель, энергия активации и порядок реакции по i -му компоненту.

$$Z = AT^\beta$$

где A , β – коэффициенты температурной зависимости предэкспоненциального множителя.

В данном конкретном случае реакции для принятых углеводородов уравнение (5) по компоненту горючее имеет вид:

$$-\frac{dc_f}{dt} = Z \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) c_f^{v_f} \cdot c_o^{v_o}, \quad (6)$$

где v_f , v_o – эффективные значения показателя степени концентрации горючего и окислителя.

Таким образом, система уравнений (1)–(3) является замкнутой и полностью описывает

среду при решении газодинамических задач. Решения системы уравнений производилось с использованием однородной схемы сквозного счёта. В качестве такой схемы был применен модифицированный метод крупных частиц [5].

Начальные условия для кинетики химической реакции. Из уравнения окисления метана следует, что скорость расщедования кислорода в 2 раза больше скорости расщедования метана:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_2}{dt} \quad (7)$$

Проинтегрировав по времени уравнение (7), получим $c_2 = 2c_1 + A$, где A – постоянная интегрирования, которую можно определить из начальных условий: $A = c_{2H} - 2c_{1H}$.

Индекс “H” указывает на начальные значения концентраций. В результате получим

$$c_2 = 2(c_1 - c_{1H}) + c_{2H} \Rightarrow c_2 = c_{2H} + 2(c_1 - c_{1H}). \quad (8)$$

Таким образом, зная зависимость изменения концентрации от времени $c_1(t)$, определяем по формуле (8) функцию $c_2(t)$.

Пусть в начальный момент времени $c_1 = c_{1H}$, поэтому $c_2 = c_{2H}$. При полном выгорании метана $c_1=0$, концентрация кислорода будет равна: $c_2 = c_{2H} - 2c_{1H}$.

При стехиометрическом составе $c_{2H} = 2c_{1H}$. Поэтому метан и кислород полностью выгорают одновременно $c_1=0$, $c_2=0$. Если, $c_{2H} > c_{1H}$, то $c_2 > 0$, т.е. наблюдается остаток O_2 . При $2c_{2H} < c_{1H}$ кислород выгорает раньше, а остаток метана равен:

$$c_1 = c_{1H} - \frac{c_{2H}}{2}.$$

Аналогичным образом определяем начальные условия для остальных углеводородов.

Численная схема реализации начальных условий. Уравнения химической кинетики решались численным методом совместно с уравнениями газовой динамики и уравнениями состояния. Разностный аналог уравнения (6) представлялся в следующем виде:

$$-\frac{[c_1]_{i,j}^{n+1} - [c_1]_{i,j}^n}{\Delta t} = k \cdot ([c_1]_{i,j}^n)^{\nu_1} \cdot ([c_2]_{i,j}^n)^{\nu_2},$$

где $k = Z \cdot \exp(-E_a/RT)$ – константа скорости химической реакции горения; i, j – целочисленные координаты расчетной ячейки (крупной частицы); n – номер временного слоя.

Из уравнений (6), (7) следует:

$$[c_1]_{i,j}^{n+1} = [c_1]_{i,j}^n - \Delta t \cdot k \cdot ([c_1]_{i,j}^n)^{\nu_1} \cdot ([c_2]_{i,j}^n)^{\nu_2},$$

$$[c_2]_{i,j}^{n+1} = [c_2]_{i,j}^n + 2([c_1]_{i,j}^{n+1} - [c_1]_{i,j}^n).$$

При расчете уравнения сохранения энергии в правую часть добавляется слагаемое:

$$\Delta t \cdot Q \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot ([c_1]_{i,j}^n)^{\nu_1} \cdot ([c_2]_{i,j}^n)^{\nu_2}$$

где Q – теплота сгорания метана в воздухе при стехиометрическом составе, Дж/кг.

Дифференциальные уравнения (1)–(3), (6) получены на основе общих законов газодинамики и физической химии описывают целый класс быстрых химических реакций горения в потоке реакционноспособных газов. Установление параметров макрокинетики для конкретных горючих газов требует определение условий однозначности. В качестве таких условий примем выполнение согласования макрокинетических параметров численного расчета с термо- и газодинамическими параметрами процесса взрывного горения.

Обоснования такого подхода приведено в работах научного центра ИСМАН им. А.Г Мержанова [9].

Для согласования используем маркерные экспериментальные данные горения углеводородов в режиме дефлаграции и детонации в стехиометрии (табл. 1), т.е. искомые параметры макрокинетики должны обеспечивать протекания газофазных реакций в тестовых расчетах с маркерными газодинамическими параметрами. Данные параметры опубликованы в известных работах, например, [10].

Таблица 1– Экспериментальные характеристики взрывного горения углеводородов

	метан CH_4	этан C_2H_6	пропан C_3H_8	ацетилен C_2H_2
Температура самовоспламенения, К	650	515	470	305
Скорость детонации, м/с	2390	2369	2357	2350
Давление детонации, МПа	2,9*	3,4	3,6	4,5**
Скорость дефлаграционной волны, м/с	54,3	–	–	49,7
Давление волны дефлаграции, МПа	0,3-1,4	–	1,8	–
Температура зажигания тепловым сферическим источником, К	1473	–	1223	1096

* – в плоскости ЧЖ; ** – в точке ЗНД

В качестве начальных кинетических параметров горючих газов, для которым устанавливаются константы уравнения Аррениуса в процессах взрывного горения, используются данные работ по горению этих газов в ламинарном пламени, в факельном сжигании (табл. 2).

Таблица 2– Эффективные кинетические параметры глобального механизма горения газов *

Газ	Тип и характеристика процесса	Предэкспонент Z , c^{-1}	Энергия активации E_a , кДж/моль	Порядок реакции топливо, ν_f / окислитель, ν_o	Стехиометрия, %об.
CH_4	пламя	$1,1 \cdot 10^6$	125,4	– 0,3/1,3	9,5
C_2H_6	пламя	$9,2 \cdot 10^{11}$	125,4	0,1/1,65	5,5
C_3H_8	факел сопло	$8,6 \cdot 10^{11}$	125,4	0,1/1,65	4,03
C_2H_2	факел горелка	$6,5 \cdot 10^{12}$	125,4	0,5/1,25	7,75

* – Westbrook C.K., Dryer F.L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuel in flames

Термодинамический анализ процесса зажигания и горения, согласно закона действующих масс (рис. 1) показывает, что в общем случае снижение энергии активации или повышение количества активных соударений (значение предэкспоненты) ведет к снижению температуры зажигания, при этом ускорение реакции за счет цепного механизма теплового взрыва остается постоянным, о чем можно судить по углу наклона α асимптотических прямых (в пределах температур горения) графиков W_1 и W_2 . Последняя величина является очень важной т.к. определяет одну из основных динамических характеристик взрыва – скорость нарастания давления (Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средств их пожаротушения. Справ.). Изменение ускорения реакции определяется показателем степени при концентрациях реагентов (графики W_1 и W_3). Такой же эффект вызывает одновременное изменение Z и E_a (графики W_2 и W_4). В первом случае это обусловлено концентрационным механизмом, во втором, цепно-тепловым.

Приведенные зависимости (рис. 1) являются ориентировочными, т.к. рассчитаны по

квазистатическому процессу в стехиометрических значениях концентраций реагентов. Однако этот анализ позволяет оценить характер взаимосвязи между параметрами макрокинетики и газодинамики взрыва. Каждый кинетический параметр уравнения (6) характеризует один из механизмов теории горения: энергия активации обуславливает тепловой механизм развития реакции, предэкспонента – цепной, показатели степени – концентрационный механизм.

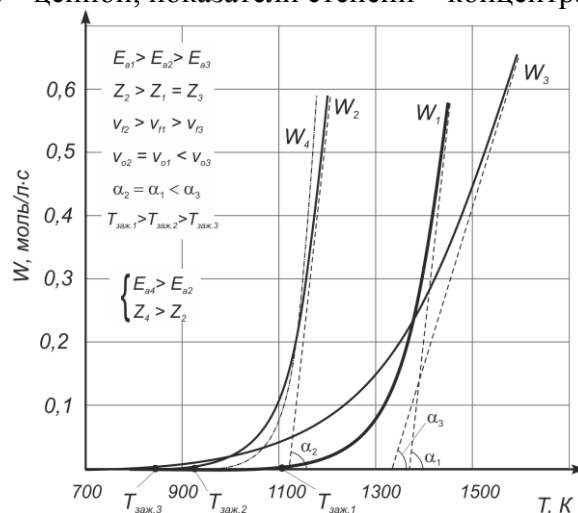


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости скорости реакции W от температуры

Детально роль каждого механизма во влиянии на скорость взрывных газофазных реакций горения исследована в работах В.В. Азатьяна [12, 13]. В них показано отличие в развитии взрывных реакций горения: с повышением температуры роль цепной лавины не уменьшается, а наоборот возрастает. В результате этого выяснено, что зависимость скорости реакций взрывного горения от температуры, представляет собой «экспоненту в экспоненте»:

$$\frac{W}{[B]_0} = k_p n_0 \left\{ \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_p / RT) - g] dt \right\}$$

где $[B]_0$ – начальная концентрация исходного реагента, f_0 , E_p – предэкспонента и энергия активации разветвления цепей, n_0 – концентрация радикалов в момент времени t_0 , после которого можно пренебречь реакцией исходных молекулярных компонентов между собой, k_p – эффективная константа скорости лимитирующей стадии разветвления.

Это подтверждает то, что реакции взрывного горения протекают с большей степенью нарастания скорости, т.е. ускорением, чем горения в ламинарных пламенах. В этом случае, применительно к классическому уравнению Аррениуса в глобальном механизме, энергия активации должна быть меньше, что моделирует более интенсивные процессы зарождения цепей. Следовательно, при разработке глобального механизма необходимо внести изменения в данный параметр и согласовать его с предэкспонентой и показателями степени по газодинамике и кинетике протекания реакции. Определение рациональных параметров макрокинетики выполнено по результатам численного эксперимента дефлаграционного и детонационного горения в следующих условиях. Модель участка горной выработки представлена в виде цилиндрического канала диаметром 0,2 м, длиной 1,5 м, края канала свободно открытые.

В начальных условиях центральная часть канала заполнена газозвушной смесью в стехиометрической концентрации соответствующего углеводорода (табл. 2). Для уменьшения влияния эффектов отражения ударных волн в процессе эксперимента и создания плоского фронта ударной волны зажигание смеси производилось поперечным слоем горячего газа толщиной 0,01 м. Температура слоя подбиралась таким образом, чтобы получить стационарный режим дефлаграции и детонации. Слой располагался на контактной поверхности воздух-газовоздушная смесь.

В задаче принимались следующие приближения: концентрация взрывчатой газозвушной смеси равномерно распределена по объему загазированной участка, граничные условия по теплопроводности в стенку канала – условия третьего рода с постоянным коэффициентом

теплообмена газового потока со стенкой 50 Вт/(м²·К) и теплопроводностью стенки (аргиллит) 2 Вт/(м·К), шероховатость стенки канала соответствует установленной крепи типа СВП-19 с шагом установки 1,0 м. В численном эксперименте рациональные макрокинетические параметры определялись методом последовательных приближений.

Результаты расчета. На рис. 2 показана динамика профиля давления и концентрации газа (на примере метана) в процессе зажигания и горения газозвушной смеси в режиме дефлаграции и детонации полученная в численном эксперименте.

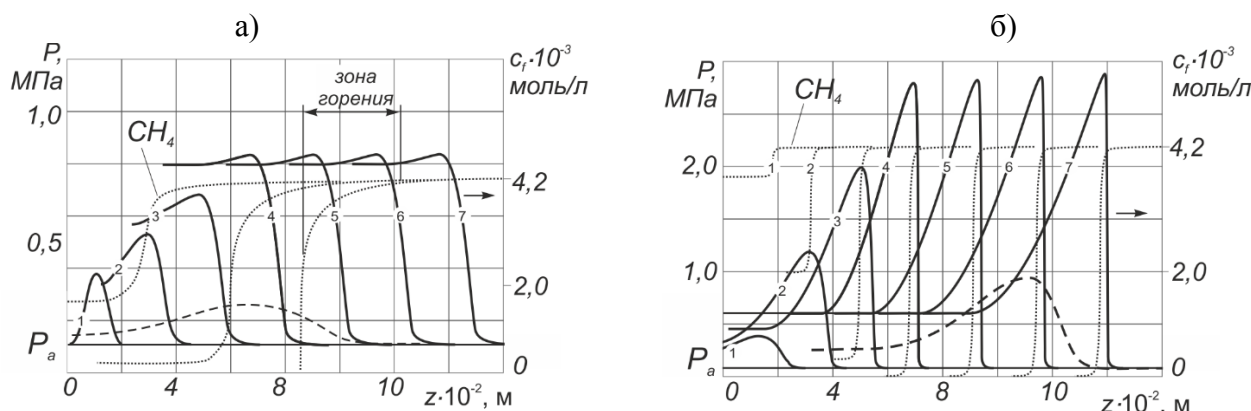


Рис. 2. Динамика профиля давления P и концентрации метана c_f в процессе зажигания и горения газозвушной смеси в режиме дефлаграции (а) и детонации (б), вдоль оси z , для параметров макрокинетики взрывного (сплошная линия) и ламинарного горения (пунктир)

Первый режим возникает при температуре источника зажигания 1200 К и энергии источника зажигания 460 Дж, второй режим при 1900 К и энергии источника 730 Дж. Установленные значения E_a , Z , v_1 , v_2 (табл. 3) дают следующие показатели горения: в режиме дефлаграции давление в точке ЧЖ – 0,8 МПа (рис. 3а), в режиме детонации амплитуда волны (точка ЗНД) составила 3,2 МПа, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными значениями параметров и хорошо с расчетными [10].

Таблица 3 – Эффективные параметры макрокинетики реакций горения в режиме дефлаграции и детонации в протяженном канале

Газ	Z, c^{-1}	$E_a, кДж/моль$	v_f	v_o
CH_4	$1,3 \cdot 10^6$	115,0	-0,3	1,3
C_2H_6	$9,7 \cdot 10^{11}$	110,7	0,1	1,65
C_3H_8	$9,1 \cdot 10^{11}$	104,5	0,1	1,65
C_2H_2	$5,2 \cdot 10^{12}$	98,3	0,5	1,25

На графиках рис. 2 пунктирной линией показан профиль давления для параметров макрокинетики горения метана в пламени (табл. 2). Как видим, форма профиля графика ближе к акустической волне, амплитуда волны занижена в 2,5-3 раза, что дает погрешности в определении параметров взрыва. Температура самовоспламенения определялась в численном эксперименте путем установления заданной начальной температуры во всем объеме газозвушной смеси. Таким образом моделируется равномерный прогрев реакционных газов. Полученная температура начала реакции окисления соответствовала 620 °С, погрешность с экспериментальными данными 4,8 %. Данные по температуре зажигания смеси тепловым источником получены из численного эксперимента где сферический тепловой источник моделировался в виде цилиндра с размерами высоты и диаметра близкими по значению. Численный эксперимент показал устойчивое зажигание 9 %-й метановоздушной смеси при температуре источника 1590 °С. Таким образом, расхождения численного расчета с экспериментальными значениями не превышают 8 %.

На следующем этапе обоснования эффективных параметров макрокинетики горения

углеводородов в режиме дефлаграции и детонации был проведен кинетический анализ реакции [14]. Для этого решалась обратная задача методом определения константы скорости реакции и энергии активации по экспериментальным данным полученным в численном эксперименте. В работе рассматривается глобальный механизм реакции который является формальной кинетикой, поэтому его можно рассматривать как элементарную реакцию и соответственно к нему возможно применение данного метода. Оценка кинетических параметров реакции проводилась по данным эксперимента которые регистрировались в установившемся режиме в зоне горения. В режиме детонации эта зона совпадает с детонационным, а в режиме дефлаграции находилась за фронтом ударной волны (рис. 2). Рассмотрим анализ на примере реакции горения метана.

Кинетические кривые построенные по данным эксперимента дефлаграционного горения метана имеют форму близкую к экспоненциальной (рис. 3), что отражает цепно-тепловой механизм реакции и соответствует теории горения.

Согласно экспериментальных данных (табл. 2) суммарный порядок реакции метана равен единице. В этом случае дифференциальное уравнение скорости реакции для первого порядка $W = W(C, T)$ имеет вид:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC, \quad (9)$$

где $k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ – константа скорости химической реакции.

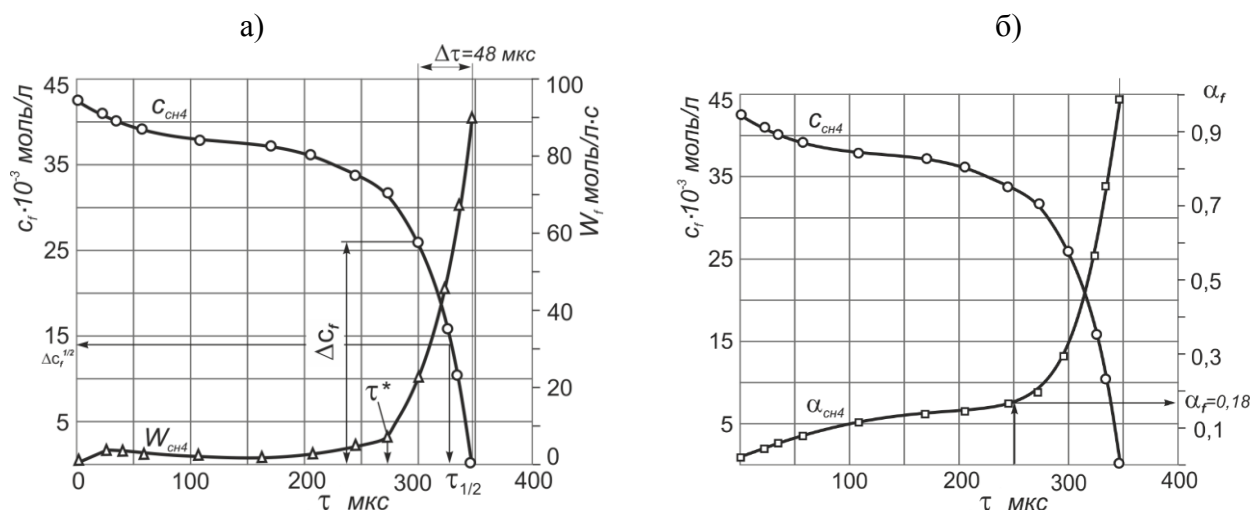


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации метана c_f (\circ), скорости горения W_f (\square) и доли метана вступившего в реакцию α_f (\square) от времени протекания реакции τ

Исходя из теории кинетики химических реакций из уравнения (9) можно получить интегральное выражение константы скорости реакции:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right),$$

где C_0, C – начальная и текущая концентрация реагента.

Определение константы скорости произведем графическим способом. Для этого константу реакции представим в следующем виде:

$$k\tau = \ln C_0 - \ln C \Rightarrow \ln C = \ln C_0 - k\tau.$$

Необходимо построить график в координатах $\ln(C) - \tau$, и в случае его линейризации по углу наклона прямой можно найти константу скорости $tg\alpha = -k$. Построив данный график для нескольких значений $T = const$, графически также определим энергию активации из

следующих соображений. Прологарифмируем уравнение константы химической реакции:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

График в координатах $\ln(k) - 1/T$ позволяет получить энергию активации $tga = E_a / R$.

Однако, нахождение функции $\ln(C) - \tau$ при $T = const$, невозможно, т.к. реакция горения протекает с интенсивным выделением тепла, что и определяет её самоускорение. Но если обратиться к графику скорости реакции (рис. 3а) то видно, что на кинетической кривой можно выделить два участка с низкой и высокой скоростью. Поскольку скорость реакции определяется температурой, то соответственно в общем процессе можно выделить две фазы горения, низко- и высокотемпературную фазы с квазистационарной температурой. В качестве последней можно принять средневзвешенное её значение в каждой фазе. Такой подход применялся в работе [8], где в кинетике описания многостадийности окисления углеводородов выделялись низко- и высокотемпературные области реакции для которых независимо определяли кинетические параметры. Точкой раздела областей являлась некоторая температура переключения. В нашем случае такой точкой является температура 1007 К которая фиксируется на $\tau^*=273$ мкс реакции, при средневзвешенных температурах в двух фазах 983 и 1316 К (рис. 3). Построенные графики функции $\ln(C) - \tau$ для этих фаз для моментов времени 0-273 мкс и 273-348 мкс (рис. 4) очень близки к линейной функции, поэтому их можно аппроксимировать прямой. Аппроксимация в данном случае удовлетворительная и имеет коэффициент детерминации 0,94 и 0,95, что вполне допускается по дисперсии случайной ошибки расчета. Эта ошибка возникает из-за относительно грубой сетки графиков по которой ведется отсчет параметров в численном эксперименте.

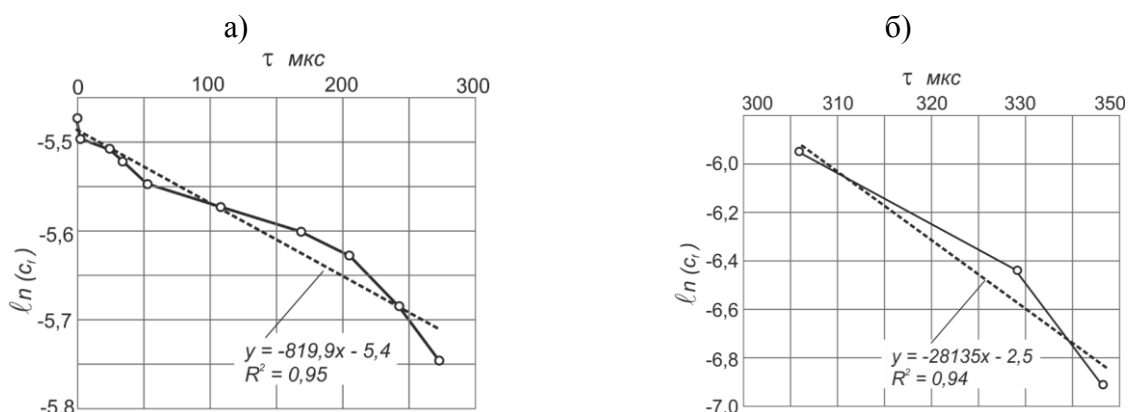


Рис. 4. Функции логарифма концентрации метана $\ln(C_f)$ во времени τ в низко- (а) и высокотемпературной (б) фазе реакции взрывного горения

Таким образом, по уравнениям аппроксимации зависимости $\ln(C) - \tau$ получены два значения констант скорости химической реакции 819,9 и 28135 при температурах 983 и 1316 К, что дает возможность построить график функции $\ln(k) - 1/T$ (рис. 5).

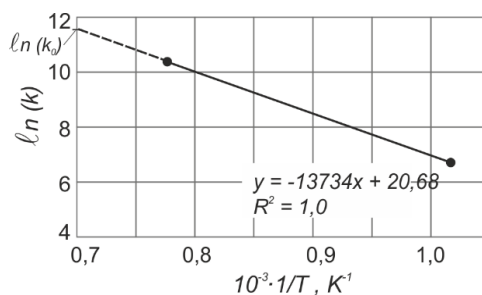


Рис. 5. Экспериментальная зависимость логарифма константа скорости реакции $\ln(k)$ от обратной температуры $1/T$ реакции

Уравнения прямой экспериментальной зависимости $\ln(k) - 1/T$ позволяет определить энергию активации процесса взрывного горения для метана:

$$E_a = -tg \alpha \cdot R = 13734 \cdot 8,31 = 114,1 \text{ кДж/моль.}$$

Поэтому же графику $\ln(k) - 1/T$ определим значение предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса. Это значение отсекается на оси ординат линией графика (рис. 5):

$$\ln(k_0) = 11,7 \Rightarrow k_0 = 1,21 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}.$$

Полученные значения E_a и k_0 с допустимой точностью совпадают со значениями установленными в ходе эксперимента (табл. 3). Относительная погрешность по E_a составила 2,5 %, по k_0 – 7,4 %.

Далее оценим соответствие времени полупревращения $\tau_{1/2}$ и степени превращения реагента α кинетике реакции первого порядка. В этом случае:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k; \quad \alpha = 1 - e^{-k\tau},$$

Оценку времени полупревращения метана выполним по высокотемпературной фазе реакции, а степень превращения реагента по низкотемпературной на момент времени 250 мкс:

$$\tau_{1/2} = 0,693 / 28135 = 24 \text{ мкс};$$

$$\alpha = 1 - \exp(-820 \cdot 250 \cdot 10^{-6}) = 0,18.$$

Полученные результаты по периоду полупревращения совпадают с центром кинетической кривой второй фазы реакции (рис. 3а), а степень превращения метана в первой фазе соответствует расчетной $\alpha = 0,18$ (рис. 3б).

Таким образом, кинетические характеристики реакции взрывного горения соответствуют принятому порядку реакции и установленным эффективным значениям E_a и Z .

На рис. 6 приведены кинетические кривые зависимости скорости реакции от температуры построенные по установленным эффективным параметрам макрокинетики взрывного горения.

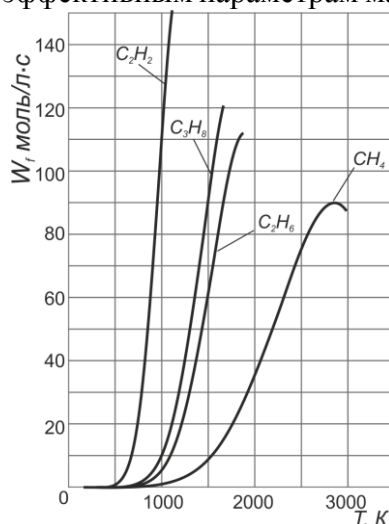


Рис. 6. Кинетические кривые зависимости скорости реакции W от температуры T , в численном эксперименте с использованием установленных параметров макрокинетики

Из графика видна четкая дифференциация характеристик углеводородов по температуре зажигания и скорости нарастания реакции, что соответствует градации взрывопожароопасных свойств рассматриваемых газов: минимальная энергия инициирования детонации у ацетилена, максимальная у метана, что соответствует оценкам этих параметров полученным в работе [15]. Кинетические данные полученные для процессов стационарного горения (табл. 1), имеют идентичные значения энергии активации и не дают подобных эффектов, т.к. динамика обычного горения, для которого были установлены данные величины, практически одинакова. Установленные значения E_a , в отличие от процесса стационарного горения, получаются более

низкими из-за влияния на скорость процессов горения газодинамических эффектов от действия ударных волн.

Выводы. Полученные параметры макрокинетики глобального механизма реакции взрывного горения, для рассматриваемых углеводородов, согласованы по газодинамическим и кинетическим характеристикам. Они позволяют применять простые кинетические механизмы в практических расчетах процессов дефлаграционного и детонационного горения, и прогнозировать с достаточной степенью точности параметры аварийных взрывов в условиях горных выработок. Это также позволяет решить задачу учета наличия тяжелых углеводородов в рудничной атмосфере как продуктов пиролиза угля при подземных пожарах как факторов увеличения риска аварийных взрывов.

Список литературы

1. Математическое моделирование нестационарных процессов вентиляции сети выработок угольной шахты / И.М. Васенин, Э.Р. Шрагер, А.Ю. Крайнов, Д.Ю. [и др.] // Компьютерные исследования и моделирование.– 2011.– Т.3.– № 2.– С. 155-163.
2. Компьютерное моделирование развития, распространения и локализации взрывов метановоздушных смесей в горных выработках / В.Г. Агеев, С.П. Греков, И.Н. Зинченко, Т.Г. Салахутдинов // Вісник Харківського національного університету.– 2013.– №1058.– С. 5-12.
3. Скоб Ю.А., Угрюмов М.Л. Численное моделирование детонации в газовых смесях // Вісник Харківського національного університету.– 2013.– № 1058.– С 149-157.
4. Поландов Ю.Х., Бабанков В.А. Влияние места расположения источника воспламенения в помещении на развитие взрыва газа // Пожаровзрывобезопасность.– 2014.– № 3.– С. 68-74.
5. Чернай А.В., Налисько Н.Н., Дервянко А.С. Кинетика окисления метана кислородом и его роль в формировании взрывной воздушной волны в шахтных выработках // Науковий вісник НГУ.– 2016.– Вип. 1(151).– С. 63-69.
6. Ершов А.П. О макрокинетики быстрых реакций // Физика горения и взрыва.– 2010.– № 6.– С. 49-59.
7. Агафонов Г.Л., Тереза А.М. Воспламенение пропана в ударных волнах //Химическая физика.– 2015.– Т. 34.– № 2.– С. 49-60.
8. Басевич В.Я., Фролов С.М. Глобальные кинетические механизмы, разработанные для моделирования многостадийного самовоспламенения углеводородов в реагирующих течениях // Химическая физика.– 2006.– № 6.– С. 54-62.
9. Трофимов В.С. Обобщение гидродинамической теории детонации на случай турбулентного движения среды. Часть II. Турбулентность как аналог химического компонента среды // Сборник Взрывное дело.– № 104/61.– 2010.– С. 18-30.
10. Васильев А.А. Детонационные свойства предельных углеводородов // Физика горения и взрыва.– 2009.– № 6.– С.– 82-90.
11. Васильев А.А., Васильев В.А. Расчетные и экспериментальные параметры горения и детонации смесей на основе метана и угольной пыли //Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности.– 2016.– № 2.– С. 8-39.
12. Азатян В.В. Роль химического механизма в температурной зависимости скорости реакций горения газов // Кинетика и катализ.– 2015.– Т. 56.– № 1.– С. 3-14.
13. Азатян В.В. Особенности температурной зависимости скорости реакций горения газов // Журнал физической химии.– 2013.– Т. 87.– № 8.– С. 1295-1299.
14. Kovalenko, I.L. (2015), Influence of nitrogen dioxide on the thermal decomposition of ammonium nitrate, *Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi*, no. 2 (46), pp. 160–164. DOI: 10.15276/opu.2.46.2015.28.
15. Оценки условий возбуждения и гашения взрывных волн при шахтных взрывах / А.А. Васильев, А.В. Пинаев, П.А. Фомин, [и др.] //Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности.– 2016.– № 2.– С. 91-105.