

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДАВЛЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ В СМЕСЯХ ВОДОРОДА, МЕТАНА И СИЛАНА С ОКИСЛИТЕЛЕМ ИНЕРТНЫМИ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ

Тропин Д.А., Федоров А.В.



Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия



«XIII ЗАБАБАХИНСКИЕ НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ»

20–24 марта 2017 г.

Снежинск, Челябинская область, Россия

Актуальность исследования

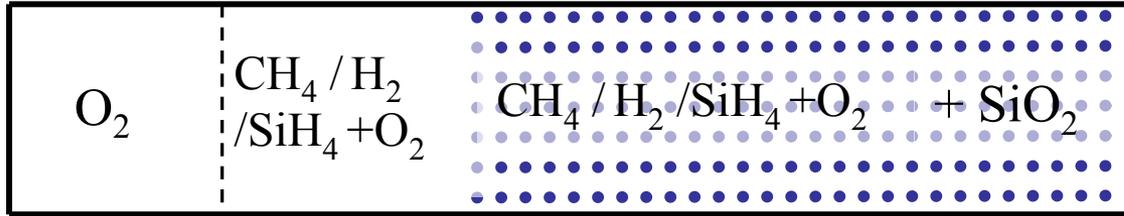
Вопросы детонации газовзвесей реагирующих газов и твердых инертных частиц привлекают внимание многочисленных исследователей. Вызвано это тем обстоятельством, что при транспортировке смесей горючих газов к местам потребления, при использовании в промышленных производствах и быту происходят *аварийные взрывы*. Кроме того, при добыче угля в угольных шахтах выделяются взрывоопасные газы (природный газ, который состоит в основном из метана с небольшими количествами этана и других углеводородов), которые являются источником взрывов.

Встает вопрос *предотвращения* таких катастрофических взрывов. Одним из методов борьбы является добавление инертных компонент, например, частиц к реагирующей газовой смеси. Это приводит к различным картинам протекания детонации.

Физико-математическая модель для описания детонационных процессов в газозвесах реагирующих газов и инертных частиц

КВД

КНД



$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_1 u_1)}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_2 u_2)}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial (\rho_1 u_1)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_1 u_1^2 + m_1 p)}{\partial x} = p \frac{\partial m_1}{\partial x} - f$$

$$\frac{\partial (\rho_1 E_1)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho_1 u_1 \left(E_1 + m_1 \frac{p}{\rho_1} \right) \right)}{\partial x} = -p \frac{\partial m_1}{\partial t} - q - f(u_1 - u_2)$$

$$\frac{\partial (\rho_2 u_2)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_2 u_2^2 + m_2 p)}{\partial x} = p \frac{\partial m_2}{\partial x} + f$$

$$\frac{\partial (\rho_2 E_2)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho_2 u_2 \left(E_2 + m_2 \frac{p}{\rho_2} \right) \right)}{\partial x} = -p \frac{\partial m_2}{\partial t} + q + f(u_1 - u_2)$$

$$f = \frac{3m_2 \rho_{11}}{4d} \frac{C_D}{C_c} |u_1 - u_2| (u_1 - u_2), \quad q = \frac{(T_1 - T_2)}{\tau_T}$$

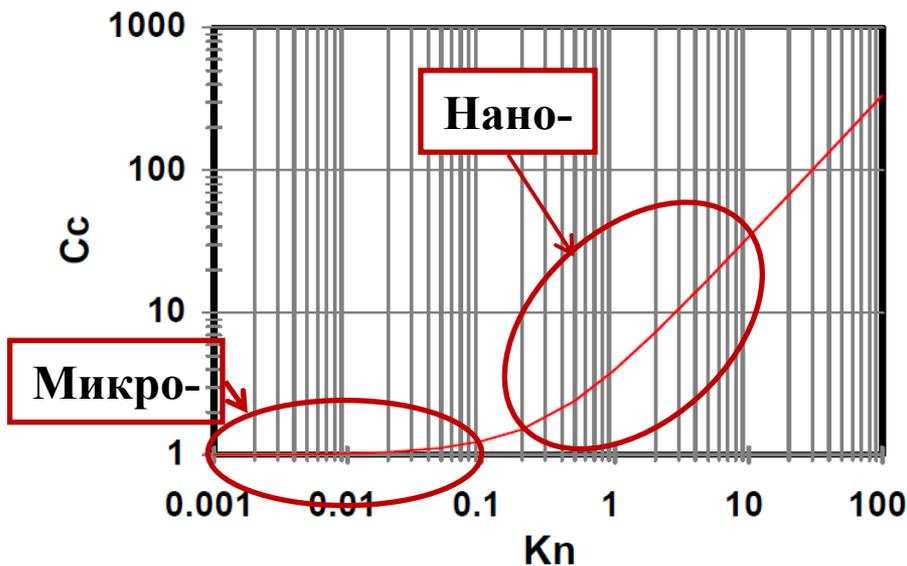
$$p = \rho TR \sum_{\alpha=1}^8 \frac{\xi_{\alpha}}{M_{\alpha}}, \quad E_i = e_i + \frac{u_i^2}{2}, \quad e_1 = c_{v1} T_1 + \sum_{\alpha=1}^N \xi_{\alpha} H_{\alpha}^f(0) - c_p T_{00}, \quad e_2 = c_{v,2} T_2$$

Физико-математическая модель для описания детонационных процессов в газозвесах реагирующих газов и инертных частиц

Сила сопротивления:
$$f = \frac{3m_2\rho_{11}}{4d} \frac{C_D}{C_c} |u_1 - u_2| (u_1 - u_2)$$

Поправка Каннингема:
$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d} \left[1.257 + 0.4e^{-\frac{1.1d}{2\lambda}} \right]$$

Длина свободного пробега:
$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2}\pi d_g^2 p}$$
 Число Кнудсена:
$$Kn = \frac{\lambda}{d}$$



В наших расчетах:

$$d \in [10^{-8}, 10^{-4}] m$$

$$\lambda \in [7.3 \cdot 10^{-9}, 1.2 \cdot 10^{-7}] m, \quad Kn \in [7.3 \cdot 10^{-5}, 12]$$

$$C_c \in [1, 35]$$

В ДВ с 10 нм частицами: $C_c \sim 9 - 13$

Физико-математическая модель для описания детонационных процессов в газозвесах реагирующих газов и инертных частиц

Теплообмен: $q = \frac{(T_1 - T_2)}{\tau_T}$ τ_T - время тепловой релаксации

Континуальный режим ($Kn < 0.01$): $\tau_T^{cont} = d^2 \rho_{22} c_{v2} / 6 \lambda_1 Nu$ [1]

Свободно-молекулярный режим ($Kn > 10$): $\tau_T^{fm} = \frac{\rho_{22} c_{p2} d}{6 \alpha p} \sqrt{\frac{8 \pi \mu T}{R}} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)$ [2]

Переходный режим ($0.01 < Kn < 10$): $\tau_T^{tr} = [(\lg Kn + 2) \tau_T^{fm} + (1 - \lg Kn) \tau_T^{cont}] / 3$

$Kn = \frac{\lambda}{d}$ - Число Кнудсена

1. Sundaram D.S., Yang V., Zarko V.E. Combustion of nano aluminum particles (Review) // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2015. Vol. 51. No. 2. P. 173-196.
2. Filippov A.V., Rosner D.E. Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2000. Vol. 43. No. 1. P. 127-138.

Кинетика воспламенения и горения реагирующей газовой смеси

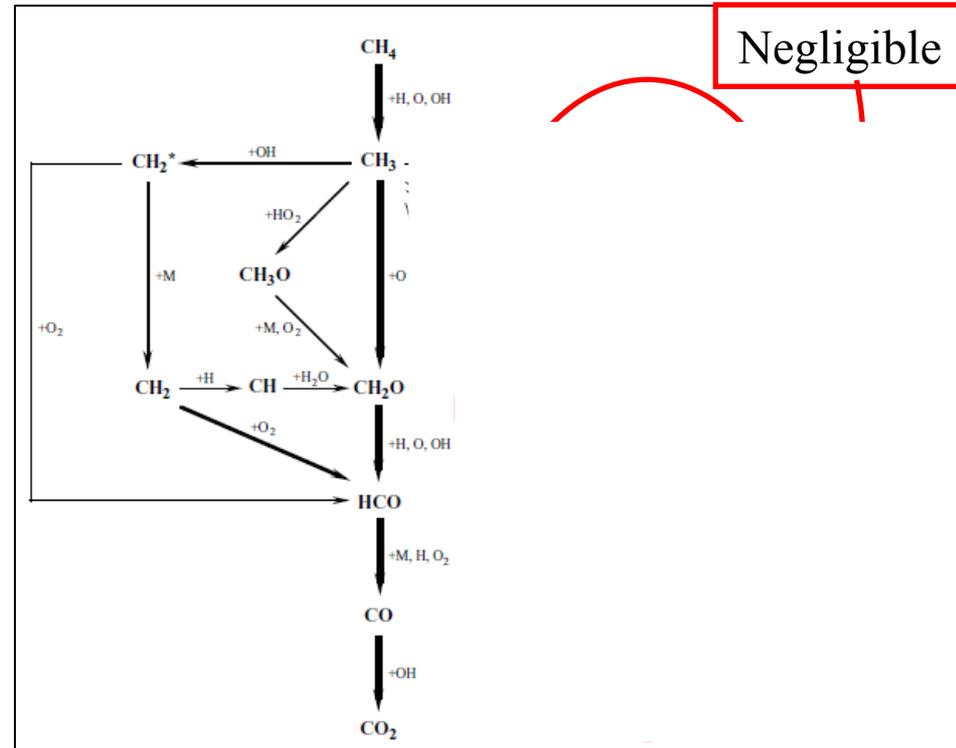
$$\frac{d\xi_\alpha}{dt} = \frac{1}{\rho} M_\alpha \sum_{r=1}^l \rho^{m_r} (v'_{ar} - v_{ar}) \left[k_{fr} \prod_{\beta=1}^N \left(\frac{\xi_\beta}{M_\beta} \right)^{v_{\beta r}} - k_{br} \prod_{\beta=1}^N \left(\frac{\xi_\beta}{M_\beta} \right)^{v'_{\beta r}} \right]$$

Водород-кислородная смесь [1]:

38 прямых и обратных реакций
8 компонент: H_2 , O_2 , H_2O , HO , H , O ,
 H_2O_2 , HO_2

Метан-кислородная смесь [3]:

92 прямых и обратных реакций
15 компонент: H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H ,
 HO_2 , H_2O_2 , CH_4 , CH_3 , CH_3O , CH_2O , HCO ,
 CO_2 , CO



Механизм окисления метана [4]

1. Tien J. H., Stalker R. J. Comb. Flame, 2002
2. Бедарев И.А. Федоров А.В. ФГВ, 2006.
3. Вестбрук Ч., Уртъев П. ФГВ, 1983
4. Warnatz, J. Proc. Combust. Inst. 1981.
5. Chung K. Law. Cambridge University Press, 2006

Кинетика воспламенения и горения реагирующей газовой смеси

$$\frac{d\xi_\alpha}{dt} = \frac{1}{\rho} M_\alpha \sum_{r=1}^l \rho^{m_r} (v'_{ar} - v_{ar}) \left[k_{fr} \prod_{\beta=1}^N \left(\frac{\xi_\beta}{M_\beta} \right)^{v_{\beta r}} - k_{br} \prod_{\beta=1}^N \left(\frac{\xi_\beta}{M_\beta} \right)^{v'_{\beta r}} \right]$$

Силано-воздушная смесь [1]:

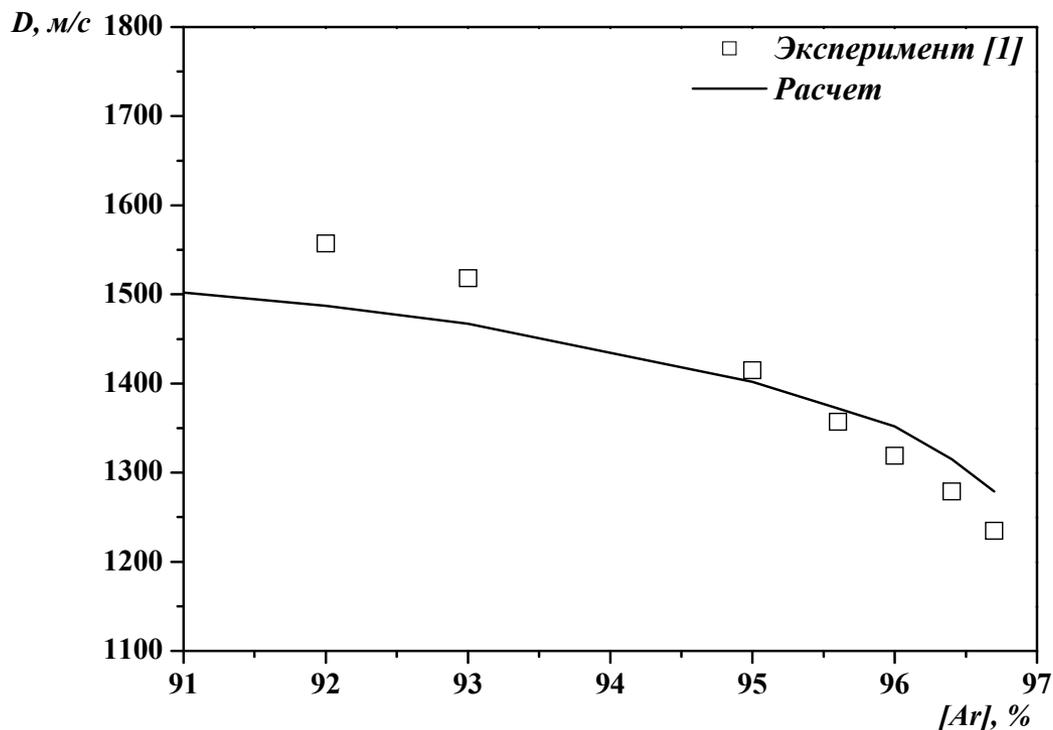
140 прямых и обратных реакций,

25 компонент: H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H , HO_2 , H_2O_2 , SiH_4 , SiH_3 , SiH_2 , HSiO , SiH_2O , SiH_3O , SiH_3O_2 , $x\text{SiH}_3\text{O}_2$, SiH_3OH , $\text{SiH}_3\text{O}_2\text{H}$, SiH_2OH , HSiOOH , SiOOH , SiO , SiO_2 , N_2 , Ar

Новые: H_α [2], $C_{p,\alpha}(T)$ [2,3], k_{fr} & k_{br} [4]

1. Britten J.A., Tong J., Westbrook C.K. 1990
2. NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>
3. Rutz L.K., Bockhorn H. Theoretical Study of the Structure, Properties and Formation of SiO_2 Clusters // Proceedings of the European Combustion Meeting, 2007, p. 1-4.
4. S. Kondo, K. Tokuhashi, A. Tokahashi, M. Kaise. 2000.

Верификация модели воспламенения и горения водорода



$H_2 - O_2 - Ar$

$p_0 = 20 \text{ kPa}$

$T_0 = 295 \text{ K}$

Разница между
расчетными данными
и экспериментом
составляет не более

3%

Зависимость скорости ДВ от массовой концентрации аргона

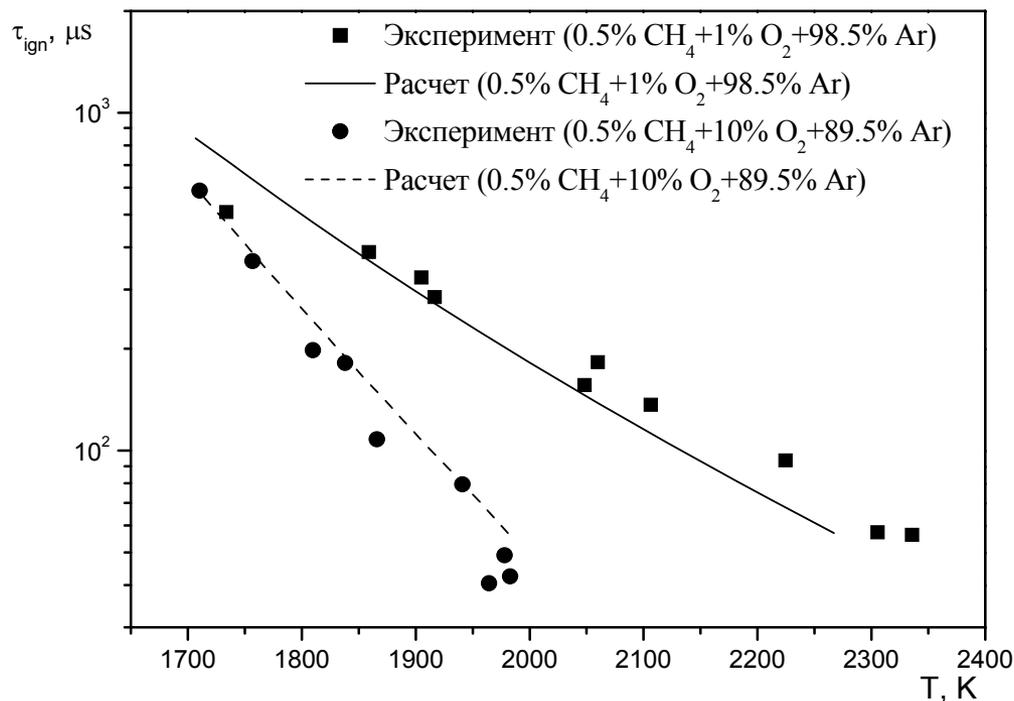
1. Akbar R. Mach reflection of gaseous detonations // PhD thesis, Rensselaer Polytechnic

Institute, Troy, New York, August 1997.

2. Бедарев И.А. Федоров А.В. Сравнительный анализ трех

Верификация модели воспламенения и горения метана в расширенном диапазоне параметров

Времена задержки воспламенения метана

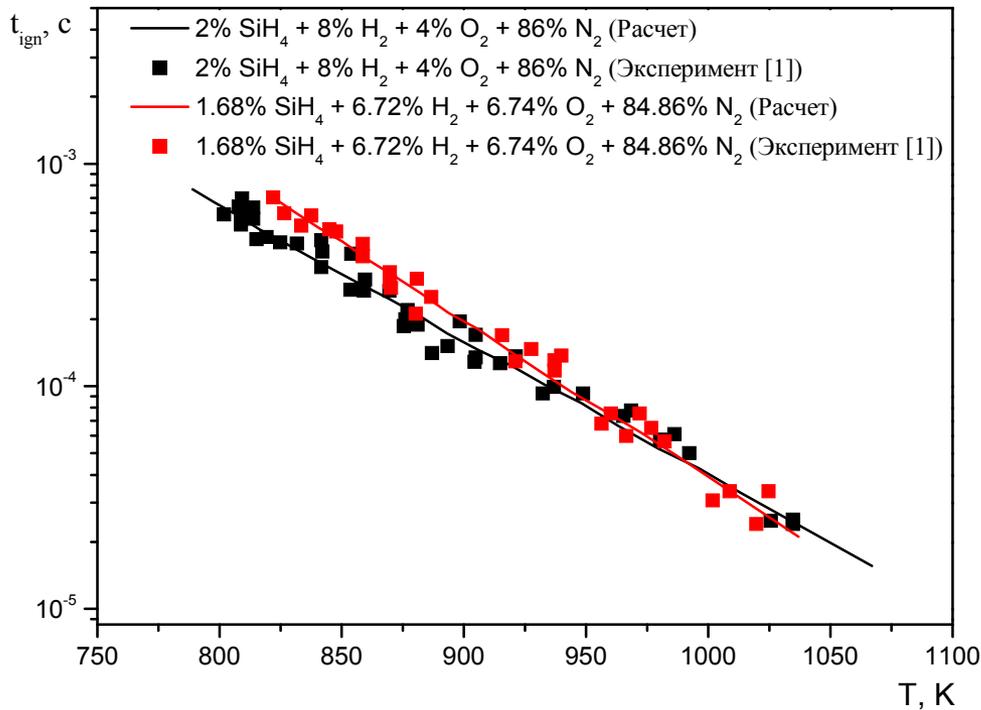


Верификация *полной немодифицированной схемы* была проведена в [2] по длинам зон индукции. Было показано, что эта схема хорошо описывает экспериментальные данные вне зависимости от типа топлива (метан, водород), начальных параметров смеси (давление, температура).

Зависимость времени задержки воспламенения метана от температуры за фронтом ударной волны. Сравнение с экспериментами [1].

1. Hidaka Y., Gardiner W. C. Jr., Eubank C. S. *J. Mol. Sci.* 1982, V.2, P. 141–153.
2. Westbrook C., Urtiew P. *Combustion, Explosion and shock waves.* 1983. Т. 19, №6, P. 65-76.

Время задержки воспламенения смесей водород-силан за отраженными УВ



$$\frac{dT}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{c_{V,\alpha} T + h_{0\alpha} - c_p T_{00}}{\sum_{\alpha=1}^N c_{V,\alpha} \xi_{\alpha}} \frac{d\xi_{\alpha}}{dt}$$

$$t = 0: \quad \begin{aligned} u &= 0, \quad p = p_r, \\ T &= T_r, \quad \xi_{\alpha} = \xi_{\alpha,0} \end{aligned}$$

Критерий определения времени задержки воспламенения: достижение максимума роста температуры смеси:

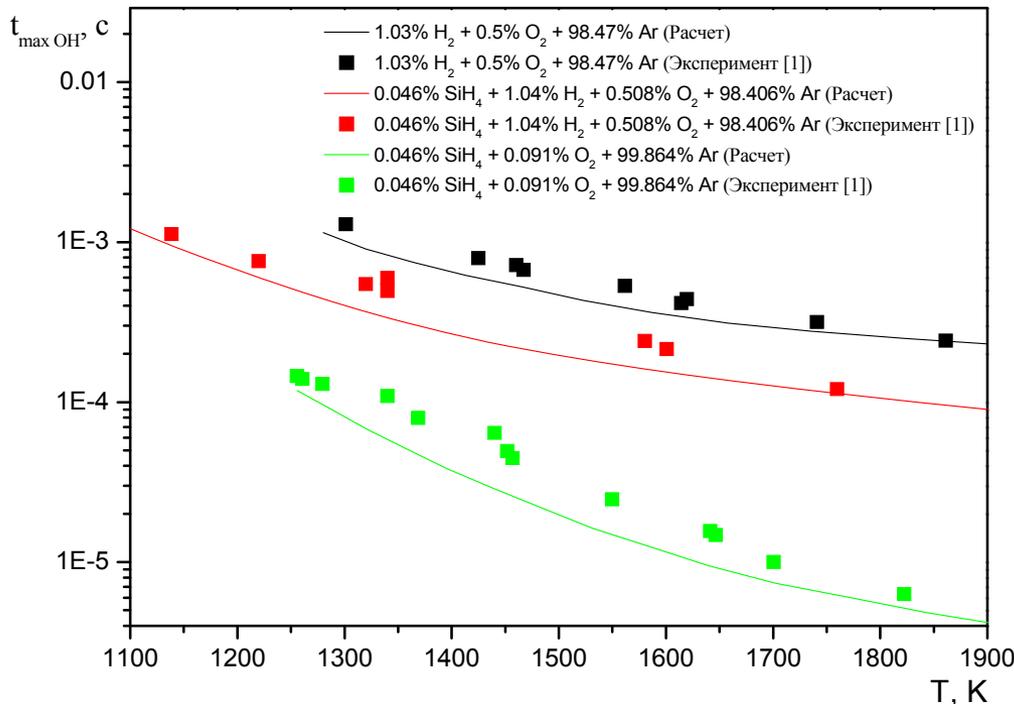
$$\max \left(\frac{dT}{dt} \right)$$

Зависимость времени задержки воспламенения от температуры за фронтом отраженной УВ

Смесь 1: $\xi_{SiH_4} = 2.45 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{H_2} = 6.12 \cdot 10^{-3}$, $\xi_{O_2} = 4.9 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{N_2} = 0.92038$

Смесь 2: $\xi_{SiH_4} = 2.02 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{H_2} = 5.055 \cdot 10^{-3}$, $\xi_{O_2} = 8.11 \cdot 10^{-2}$, $\xi_{N_2} = 0.893645$

Время достижения максимума ОН при воспламенении смесей водород-силан за отраженными УВ



Зависимость времени достижения максимума ОН от температуры за фронтом отраженной УВ

Один из возможных критериев воспламенения – достижение максимума радикала ОН

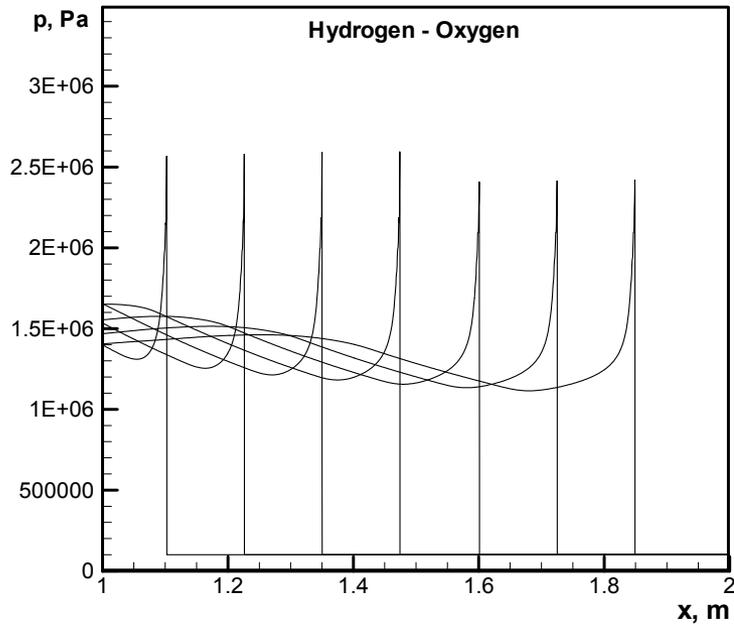
Расчет: время достижения максимума ОН

Эксперимент: время достижения максимума ОН*

В работе [2] (модель с 201 реакцией и 69 компонентами) удовлетворительное соответствие между расчетными данными и экспериментом было получено только для смеси водород-кислород-аргон

1. Petersen E.L., Crofton M.W. Ignition and Oxidation of Dilute Silane-Oxidizer Mixtures behind Reflected Shock Waves // AIAA Conference Paper 2002-3875, 2002 (experiment)
2. Miller T.A., Wooldridge M.S., Bozzelli J.W. Computational modeling of the SiH₃+O₂ reaction and silane combustion // Combustion and Flame, 2004, V. 137, pp. 73-92

Типы детонационных течений в газовзвесьях реагирующих газов и инертных микрочастиц



Распространение ослабленной ДВ

$$d = 10 \mu m : m_2^* = 5 \cdot 10^{-4}$$

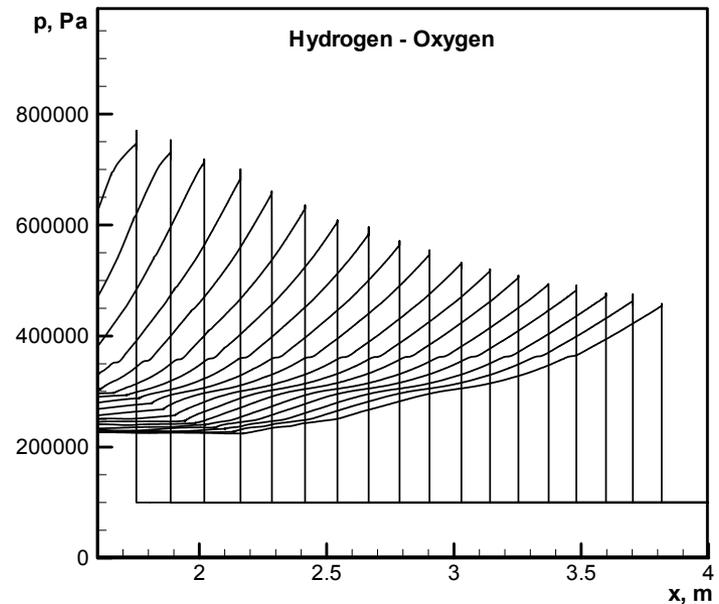
$$d = 100 \mu m : m_2^* = 5 \cdot 10^{-3}$$

Типы детонационных течений:

1. Распространение ослабленной ДВ, $m_2 < m_2^*$

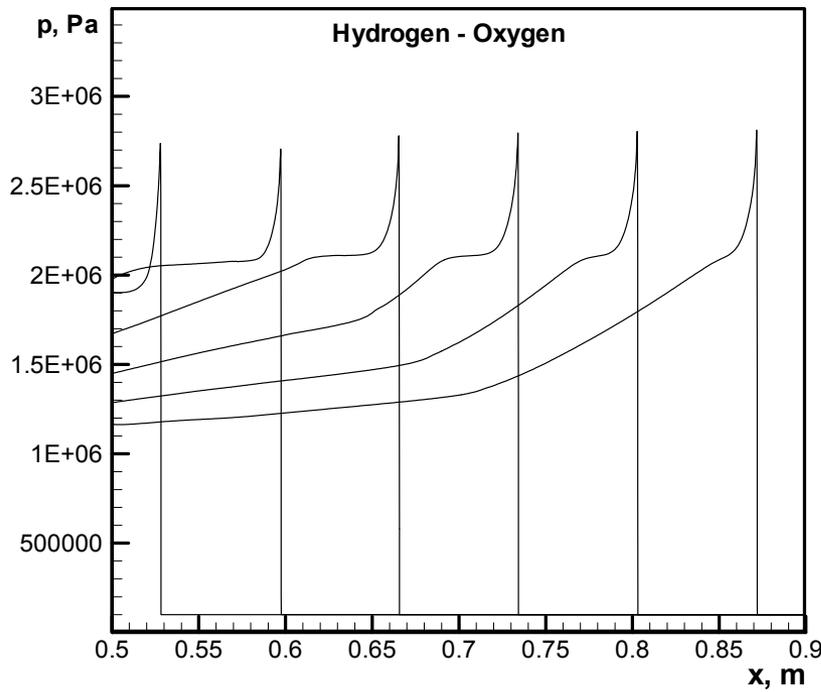
2. Подавление ДВ, при $m_2 \geq m_2^*$

m_2^* - критическая объемная концентрация частиц



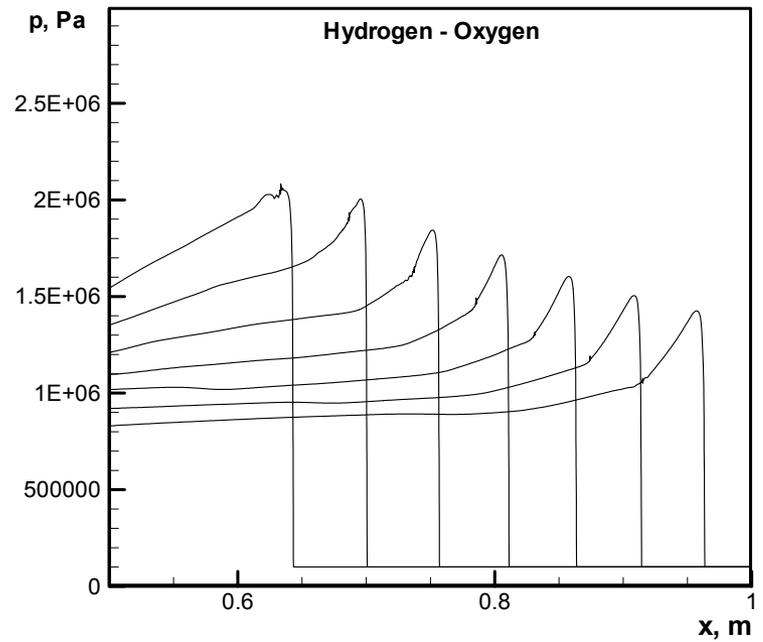
Подавление ДВ

Типы детонационных течений в газовзвесах реагирующих газов и инертных наночастиц



Распространение ослабленной ДВ

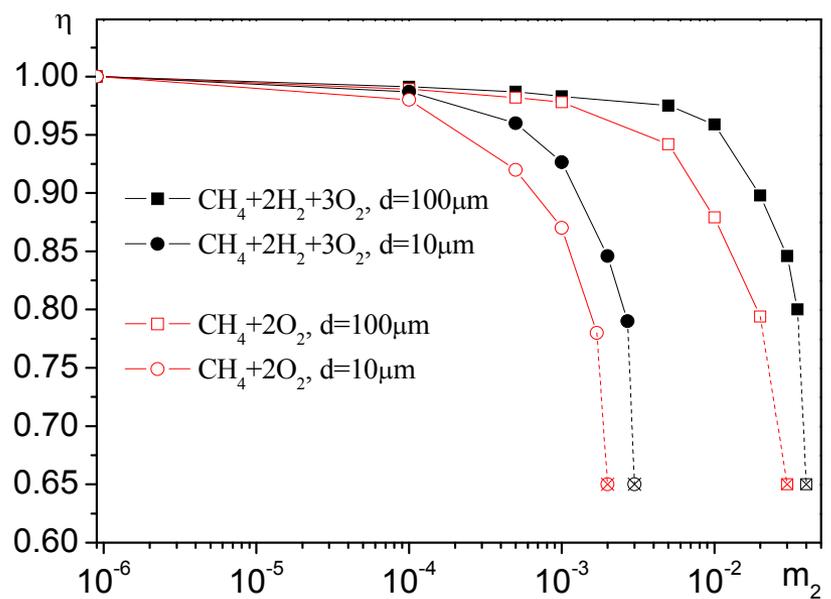
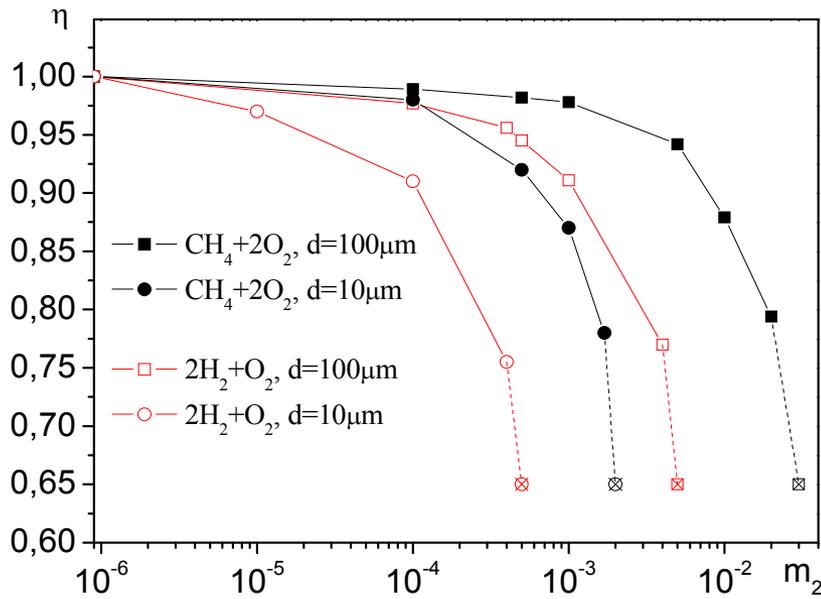
Типы детонационных течений:
 1. Распространение ослабленной ДВ, $m_2 < m_2^*$
 2. Подавление ДВ, при $m_2 \geq m_2^*$
 m_2^* - критическая объемная концентрация частиц



Подавление ДВ

Механизмы подавления детонации микро- и наночастицами являются близкими

Концентрационные пределы детонации в реагирующих газовых смесях с микрочастицами



$D_{CH_4-O_2} = 2440 \text{ m / s}$

$D_{H_2-O_2} = 2750 \text{ m / s}$

$D_{CH_4-H_2-O_2} = 2500 \text{ m / s}$

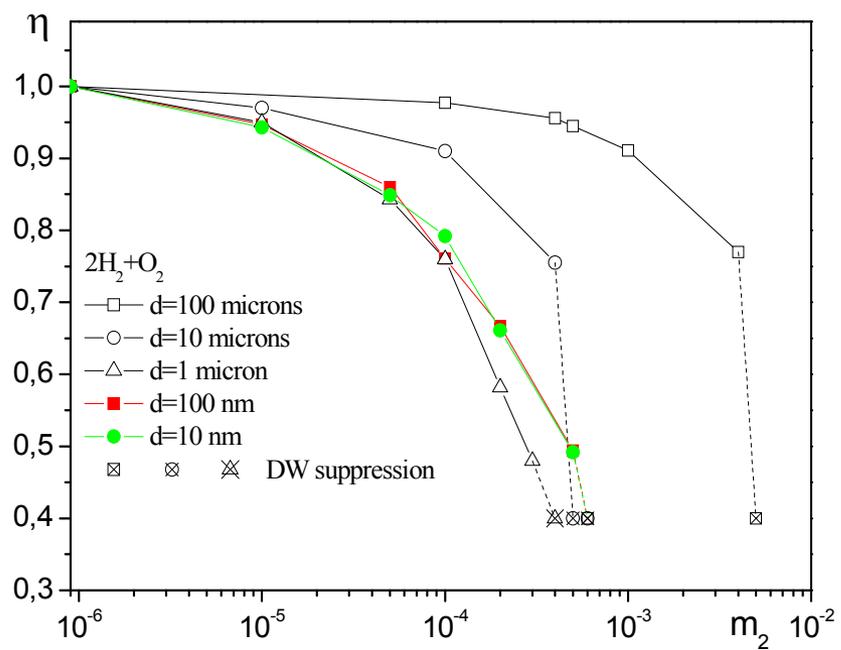
Детонационные пределы в метано-кислородной смеси:
 $d = 10 \mu\text{m} : m_2 = 2 \cdot 10^{-3}$
 $d = 100 \mu\text{m} : m_2 = 3 \cdot 10^{-2}$

Детонационные пределы в водород-кислородной смеси:
 $d = 10 \mu\text{m} : m_2 = 5 \cdot 10^{-4}$
 $d = 100 \mu\text{m} : m_2 = 5 \cdot 10^{-3}$

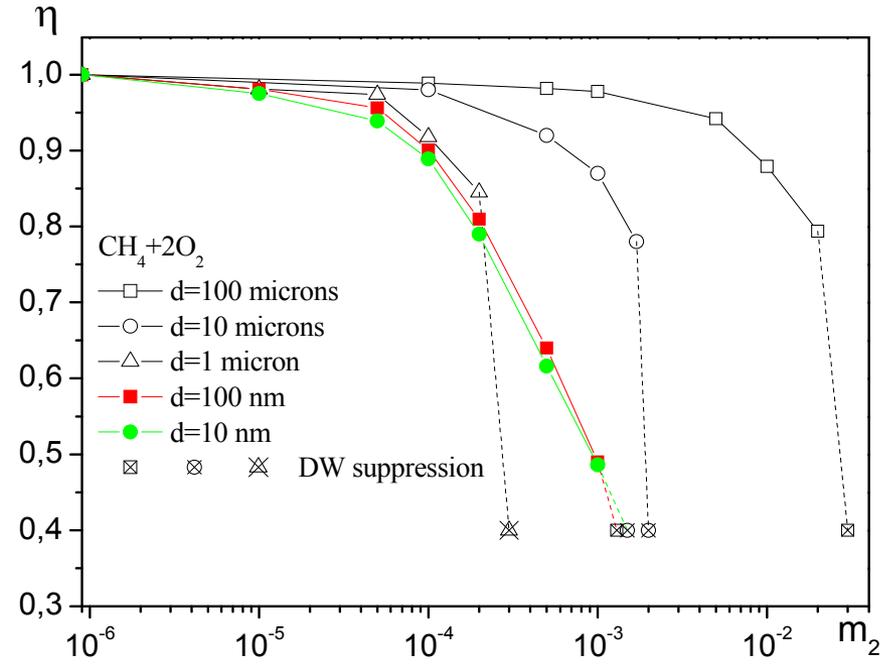
Детонационные пределы в смеси метан-водород-кислород:
 $d = 10 \mu\text{m} : m_2 = 3 \cdot 10^{-3}$
 $d = 100 \mu\text{m} : m_2 = 4 \cdot 10^{-2}$

Чем меньше размер частиц, тем меньше критическая объемная концентрация частиц

Концентрационные пределы детонации в реагирующих газовых смесях с наночастицами



$$D_{H_2-O_2} = 2750 \text{ m / s}$$



$$D_{CH_4-O_2} = 2440 \text{ m / s}$$

Детонационные пределы в водород-кислородной смеси:

$d = 10 \text{ nm} : m_2 = 6 \cdot 10^{-4}$

$d = 100 \text{ nm} : m_2 = 6 \cdot 10^{-4}$

$d = 1 \mu\text{m} : m_2 = 4 \cdot 10^{-4}$

Детонационные пределы в метано-кислородной смеси:

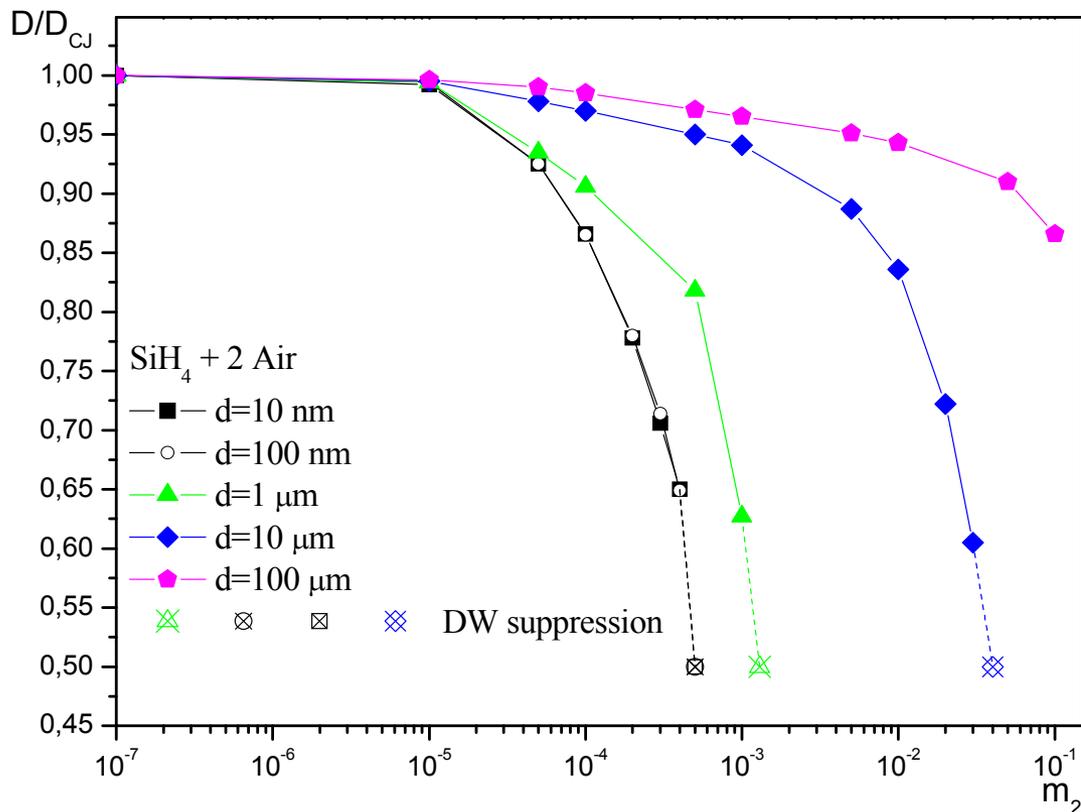
$d = 10 \text{ nm} : m_2 = 1.5 \cdot 10^{-3}$

$d = 100 \text{ nm} : m_2 = 1.3 \cdot 10^{-2}$

$d = 1 \mu\text{m} : m_2 = 2 \cdot 10^{-4}$

Наблюдается нарушение тенденции увеличения эффективности подавления ДВ с уменьшением размера частиц

Подавление ДВ в силано-воздушной смеси инертными микро- и наночастицами



Зависимости дефицита скорости детонации от объемной концентрации частиц

$$D_{SiH_4-Air} = 1820 \text{ m / s}$$

Детонационные пределы в силано-воздушной смеси:

$$d = 10 \text{ nm} : m_2 = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$d = 100 \text{ nm} : m_2 = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$d = 1 \text{ μm} : m_2 = 1.5 \cdot 10^{-3}$$

$$d = 10 \text{ μm} : m_2 = 4 \cdot 10^{-2}$$

$$d = 100 \text{ μm} : m_2 = ???$$

В смеси с наночастицами пределы детонации в силано-воздушной и водородо-воздушной смеси близки друг к другу

Выводы

• Предложены физико-математические модели для описания процессов распространения, ослабления и подавления детонации в смесях водород-кислород, метан-кислород и силан-воздух инертными микро- и наночастицами. На их основе найдены зависимости дефицита скорости детонации от размера и концентрации инертных микро- и наночастиц.

• Выявлено, что в газовзвесьях с наночастицами существуют те же типы детонационных течений, что и в газовзвесьях микрочастиц:

1. стационарное распространение ослабленной ДВ при скоростях меньших скорости Чепмена-Жуге;
2. подавление ДВ.

Определено, что для подавления детонации микро- и нано-частицами имеется общий механизм – расщепление фронта ДВ на УВ и отстающий фронт горения.

• Рассчитаны концентрационные пределы детонации. Показано, что пределы детонации в рассматриваемых реагирующих газовых смесях близки для частиц диаметрами от 10 нм до 1 мкм. Определено, что нарушается тенденция в увеличении эффективности подавления ДВ с уменьшением размера инертных частиц при переходе от микроразмерных к наноразмерным частицам. Выявлено, что в газовзвесьях с наночастицами концентрационные пределы детонации близки в смесях водород-кислород и силан-воздух.