

Н. Н. Налісько, канд. техн. наук, доц.,  
Государственное высшее учебное заведение  
«Приднeпровская государственная академия строительства и архитектуры»

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

**Цель.** Установление эффективных параметров макрокинетики горения углеводородов в режиме дефлаграция и детонация для схемы численного счета аварийных взрывов в горных выработках. **Методы.** Математическое моделирование, численный эксперимент, анализ кинетики реакции взрывного горения, анализ и обобщение результатов. **Результаты.** В работе анализируются параметры кинетического уравнения по отношению к экспериментальным данным. Получение таких данных в физическом эксперименте для взрывных химических реакций встречает серьезные трудности. Это обусловлено размерами зоны реакции, не превышающими долей миллиметра, недостаточностью разрешения по времени экспериментальных методик и других факторов, приводящих к погрешностям в прямых измерениях и возникновении неединственности решений. Возможность получить данные позволяет совместное численное решение уравнений газодинамики и химической кинетики. В проведенном численном эксперименте установлены прямая связь макрокинетических характеристик химической реакции с параметрами разрывного течения реагирующего газового потока: скоростью, давлением во фронте и за фронтом детонационной и дефлаграционной волны. На основании этого получены Аррениусовские характеристики реакции – предэкспонент и эффективная энергия активации для рассматриваемых углеводородов. **Научная новизна.** Установлены макрокинетические параметры для моделирования одностадийного зажигания и горения наиболее вероятных углеводородов рудничной атмосферы в режиме дефлаграции и детонации. Проведено моделирование взрывного горения предварительно перемешанных углеводородов в стехиометрических концентрациях. Показано, что значения эффективной энергии активации в реакциях взрывного горения имеют меньшее значение в отличие от реакций стационарного горения из-за влияния газодинамических эффектов ударной волны на скорость реакции. Выполнено согласование Аррениусовских характеристик реакции – предэкспонент и эффективной энергии активации, по газодинамическим и кинетическим показателям протекания реакции взрывного горения. **Практическая значимость.** Полученные параметры макрокинетики реакции взрывного горения 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 тяжелых углеводородов в рудничной атмосфере, возникающих в результате пиролиза угля в процессе подземного пожара, как факторов увеличения риска аварийных взрывов.

**Ключевые слова:** газозвудушная смесь, аварийный взрыв, кинетика горения, глобальный механизм, параметры макрокинетики, эффективная энергия активации

**Постановка проблемы.** Взрывы угольного вещества в процессе эндогенного пожара и выделением в атмосферу тяжелых и непредельных углеводородов. Защита 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:

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

где  $U_{zop}$  – 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 температуры;  $\beta$  – показатель степенной зависимости.

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

**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,  $\gamma$  – 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 другими факторами, приводящими к погрешностям в прямых измерениях и возникновению 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):

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

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

где  $\rho$  – плотность;  $P$  – давление;  $\vec{W}$  – вектор скорости;  $\tau_{mp}$  – напряжение поверхностных сил трения;  $S, \Pi$  – 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:

$$\tau_{mp} = \frac{1}{8} c_f \rho u^2, \quad c_f = 0,0032 + \frac{0,221}{Re^{0,237}},$$

$$Re = \frac{\rho u D_{экр}}{\mu}, \quad D_{экр} = \frac{4S}{\Pi}$$

где  $c_f$  – коэффициент сопротивления;  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости газа;  $Re$  – число Рейнольдса;  $D_{экр}$  – эквивалентный диаметр прямолинейного участка выработки.

Уравнение энергии имеет вид:

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

где  $E$  – удельная полная энергия;  $q$  – плотность теплового потока в стенку канала;  $q_x$  – тепловой эффект химической реакции горения углеводородов;  $\alpha$  – 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  $\alpha_s$  – коэффициент теплообмена;  $T_s$  – температура стенки;  $T$  – средняя по сечению выработки температура газа:

$$\alpha_s = \frac{N_u \cdot \lambda_g}{D_{экр}}; \quad N_u = 0,22 Re^{0,5} Pr^{0,47} B, \quad Pr = \frac{\rho l}{\lambda_g},$$

где  $N_u$  – число Нуссельта,  $Pr$  – число Прандтля;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газа стенки канала,  $B$  – поправочный коэффициент, учитывающий влияние шероховатости стенок на процесс теплообмена,

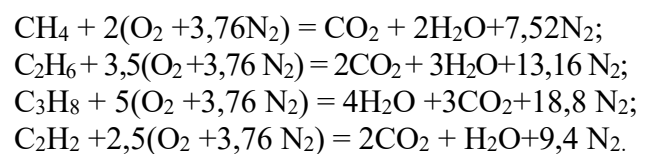
Для замыкания системы используется уравнение состояния для газа:

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

которое по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, однако, в уравнении (4) показатель адиабаты  $\gamma$ , 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:

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

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

$$Z = AT^\beta,$$

где  $A$ ,  $\beta$  – 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 расходования кислорода в 2 раза больше скорости расходования 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:

$$-\frac{[c_1]_{i,j}^{n+1} - [c_1]_{i,j}^n}{\Delta t} = k \cdot ([c_1]_{i,j}^n)^{v_1} \cdot ([c_2]_{i,j}^n)^{v_2},$$

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:

$$[c_1]_{i,j}^{n+1} = [c_1]_{i,j}^n - \Delta t \cdot k \cdot ([c_1]_{i,j}^n)^{v_1} \cdot ([c_2]_{i,j}^n)^{v_2},$$

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

При расчете уравнения сохранения энергии в правую часть добавляется слагаемое:

$$\Delta t \cdot Q \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot ([c_1]_{i,j}^n)^{v_1} \cdot ([c_2]_{i,j}^n)^{v_2}$$

где  $Q$  – теплота сгорания метана в воздухе при стехиометрическом составе метан-кислород, 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 прием выполнения согласования макрокинетических параметров численного расчета с термо- и газодинамическими параметрами процесса взрывного горения. 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, [9].

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).

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  $\alpha$  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.

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

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, $\nu_f$ / окислитель, $\nu_o$	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

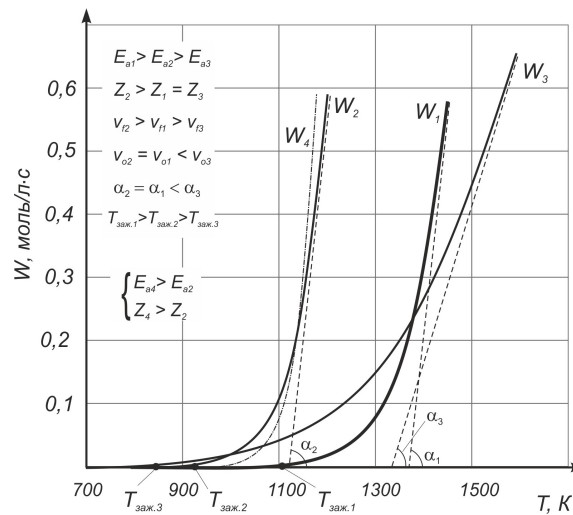


Рисунок 1 – Кинетические кривые зависимости скорости реакции  $W$  от температуры

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. Детально роль каждого механизма во влиянии на скорость взрывных газофазных реакций горения исследована в работах В. В. Азатяна [11, 12]. 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 газовой 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  $50 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  и теплопроводностью стенки (аргиллит)  $2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , шероховатость стенки канала соответствует установленной крепи типа СВП-19 с шагом установки  $1,0 \text{ м}$ . 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 газовой смеси в режиме дефлаграции и детонации полученная в численном эксперименте.

Первый режим возникает при температуре источника зажигания  $1200 \text{ К}$  и энергии источника зажигания  $460 \text{ Дж}$ , второй режим – при  $1900 \text{ К}$  и энергии источника  $730 \text{ Дж}$ . Установленные значения  $E_a$ ,  $Z$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  (табл. 3) дают следующие показатели горения: в режиме дефлаграции давление в точке ЧЖ –  $0,8 \text{ МПа}$  (рис. 3а), в режиме детонации амплитуда волны (точка ЗНД) составила  $3,2 \text{ МПа}$ , что удовлетворительно совпадает с экспериментальными значениями параметров и хорошо с расчетными [9].

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  $2,5\text{--}3$  раза, что дает погрешности в определении параметров взрыва. Температура самовоспламенения определялась в численном эксперименте путем установления заданной начальной температуры во всем объеме газовой смеси. Таким образом моделируется равномерный прогрев реакционных газов. Полученная температура начала реакции окисления соответствовала  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $1590 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, расхождение численного расчета с экспериментальными значениями не превышает  $8 \%$ .

На следующем этапе обоснования эффективных параметров макрокинетики горения углеводородов в режиме дефлаграции и детонации был проведен кинетический анализ реакции [13]. 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.



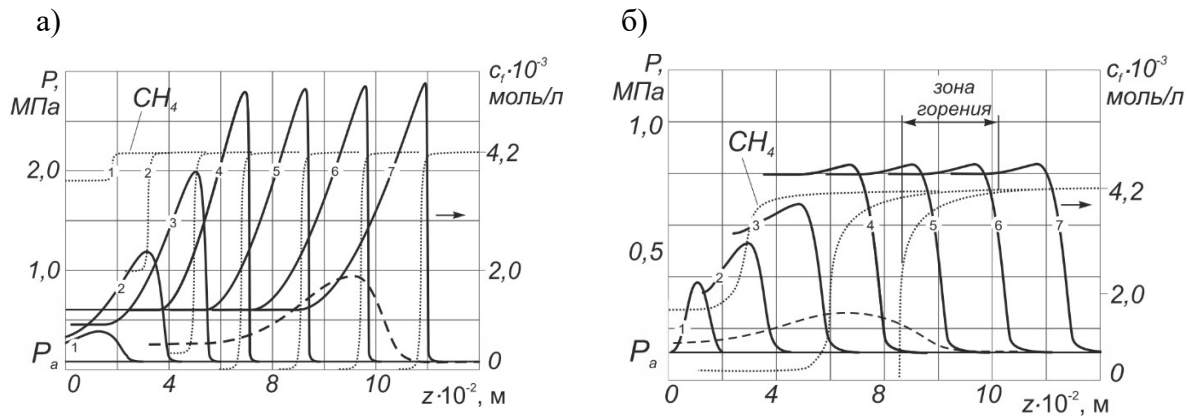


Рисунок 2 – Динаміка профіля тиску  $P$  і концентрації метану  $c_f$  в процесі зажигання і горіння газоздушної суміші в режимі дефлаграції (а) і детонації (б), вздовж осі  $z$ , для параметрів макрокінетики взривного (сплошная лінія) і ламінарного горіння (пунктир)

Таблиця 3 – Ефективні параметри макрокінетики реакцій горіння в режимі дефлаграції і детонації в протяженому каналі

Газ	$Z, c^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\nu_f$	$\nu_o$
$CH_4$	$1,3 \cdot 10^6$	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

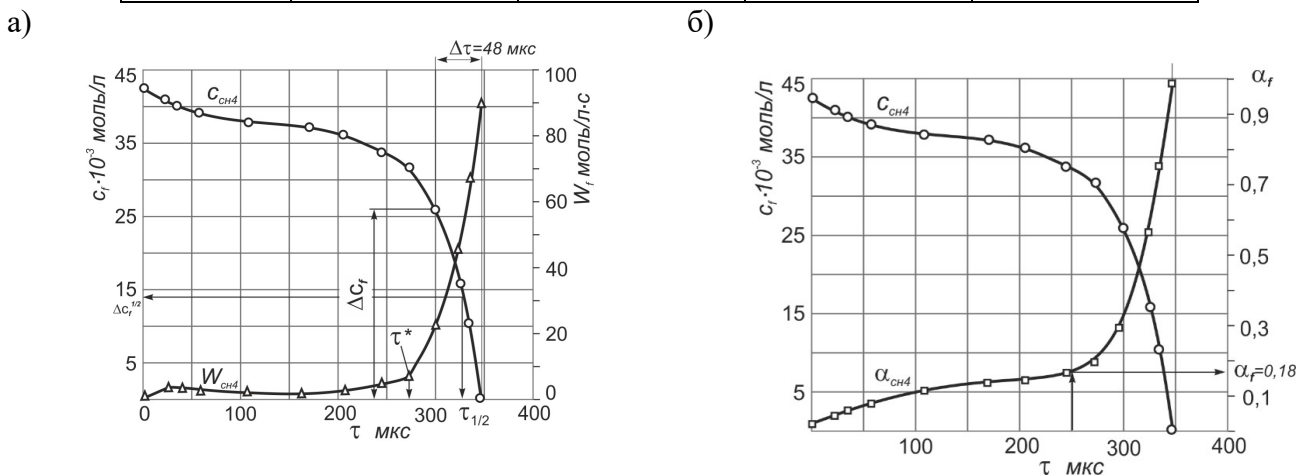


Рисунок 3 – Кінетическіє кривіє змінення концентрації метану  $c_f$  ( $\circ$ ), швидкості горіння  $W_f$  ( $\Delta$ ) і доли метану, вступившого в реакцію  $\alpha_f$  ( $\square$ ) від часу протікання реакції  $\tau$

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 линеаризации по углу наклона прямой можно найти константу скорости  $\text{tg}\alpha = -k$ . Построив данный график для нескольких значений  $T = \text{const}$ , графически также определим энергию активации из

следующих соображений. Прологарифмируем уравнение константы химической реакции:

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

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

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. 4а) 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.

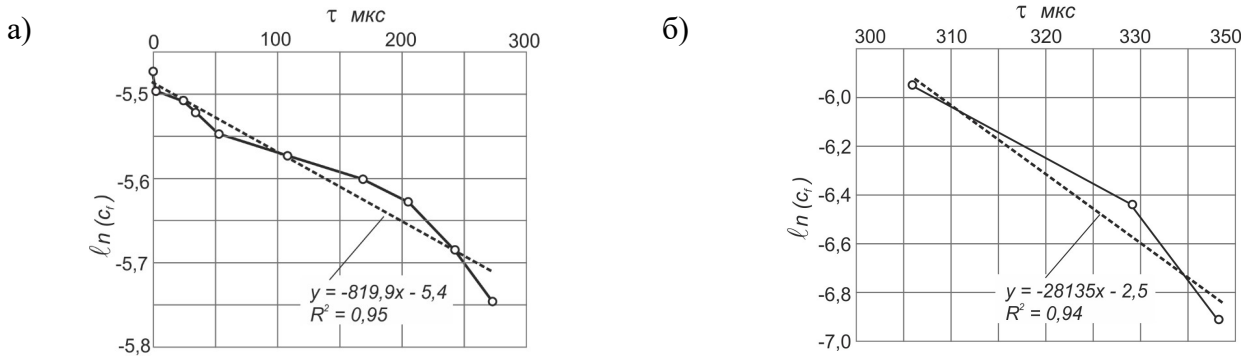


Рисунок 4 – Функции логарифма концентрации метана  $\ln(C_f)$  во времени  $\tau$  в низко- (а) и высокотемпературной (б) фазе реакции взрывного горения

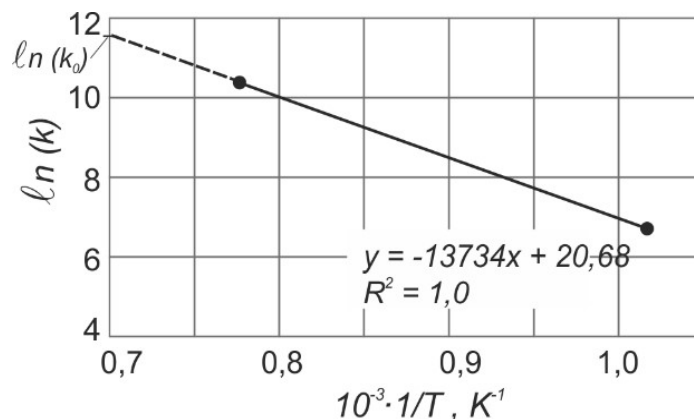


Рисунок 5 – Экспериментальная зависимость логарифма константа скорости реакции  $\ln(k)$  от обратной температуры  $1/T$  реакции

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).

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  $\alpha$  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.

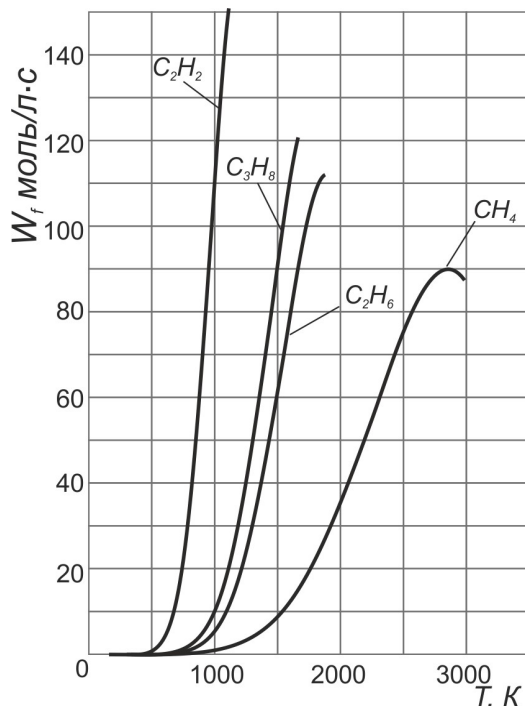


Рисунок 6 – Кинетические кривые зависимости скорости реакции  $W$  от температуры  $T$ , в численном эксперименте с использованием установленных параметров макрокинетики

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 [14]. 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.

### ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

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., Деревянко 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. Васильев А.А. Детонационные свойства предельных углеводородов // Физика горения и взрыва. 2009. № 6. С. 82-90.
10. 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.
11. Азатян В.В. Роль химического механизма в температурной зависимости скорости реакций горения газов // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56, № 1. С. 3-14.
12. Азатян В.В. Особенности температурной зависимости скорости реакций горения газов // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1295-1299.
13. 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.
14. 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.

## REFERENCES

1. Vasenin, I.M., Shrager, E.R., Kraynov, A.Y. and Paleev, D.Y. (2011), "The mathematical modelling of nonsteady ventilation processes of coal mine working net", *Computer researches and modelling*, vol. 3, no 2. pp. 155-163.
2. Ageev, V.G., Grekov, S.P., Zinchenko, I.N. and Salahutdinov, T.G. (2013), "Computer simulation development, spread and localization of explosions of methane-air mixtures in mines", *The Journal of V.N.Karazin Kharkiv National University*, no. 1058, pp. 5-12.
3. Skob, Yu.A. (2013), "Numerical modeling of detonation in gas mixtures", *The Journal of V.N.Karazin Kharkiv National University*, no. 1058, pp. 149-157.
4. Polandov, Yu.H. and Babankov, V.A. (2014), "The effect of the location of the source of ignition in the premises for the development of gas explosion", *Fire and Explosion Safety*, no. 3, pp. 68-74.
5. Chernay, A.V., Nalisko, N.N. and Derevyanko, A.S. (2016), "The kinetics of the methane acidification by the oxygen and its role in the blast air wave formation in mine workings", *Scientific Bulletin of National Mining University Scientific and technical journal*, no. 1(151), pp. 63-69.
6. Ershov, A.P. (2010), "About macrokinetics fast reactions", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, no. 6, pp. 49-59.
7. Agafonov, G.L. and Tereza, A.M. (2015), "Propane ignition in shock waves", *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 34, no. 2, pp. 49-60.
8. Basevich, V.Ya. and Frolov, S.M. (2006), "Global kinetic mechanisms developed to simulate multi-stage autoignition of hydrocarbons in reactive flows", *Russian Journal of Physical Chemistry B*, no. 6, pp. 54-62.
9. Vasilev, A.A. (2009), "Detonation properties of saturated hydrocarbons", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, no. 6, pp. 82-90.
10. Vasilev, A.A. and Vasilev, V.A. (2016), "Calculated and experimental parameters of combustion and detonation of mixtures based on methane and coal dust", *Vestnik Nauchnogo tsentra po bezopasnosti rabot v ugolnoy promyishlennosti*, no. 2, pp. 8-32.
11. Azatyan, V.V. (2015), "The role of the chemical mechanism in the temperature dependence of the rate of combustion reactions of gases", *Kinetics and Catalysis*, vol. 56, no. 1, pp. 3-14.
12. Azatyan, V.V. (2013), "Features of the temperature dependence for the rates of gas-phase reactions of combustion", *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*, vol. 87, no. 8, pp. 1295-1299.
13. Kovalenko, I.L. (2015), "Influence of nitrogen dioxide on the thermal decomposition of ammonium nitrate", *Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi*, no. 2 (46), pp. 160-164. DOI: 10.15276/opu.2.46.2015.28.
14. Vasilev, A.A., Pinaev, A.V., Fomin, P.A. in al. (2016), "Estimates of the conditions for excitation and quenching of blast waves during mine explosions", *Vestnik Nauchnogo tsentra po bezopasnosti rabot v ugolnoy promyishlennosti*, no. 2, pp. 91-105.

Налисько М. М., канд. техн. наук, доц.,

Державний вищий навчальний заклад

«Придніпровська державна академія будівництва та архітектури»

## ПАРАМЕТРИ МАКРОКІНЕТИКИ ГОРІННЯ ВУГЛЕВОДНІВ У ЧИСЛЕННОМУ РОЗРАХУНКУ АВАРІЙНИХ ВИБУХІВ В ГІРНИЧИХ ВИРОБКАХ

**Мета.** Встановлення ефективних параметрів макрокінетики горіння вуглеводнів в режимі дефлаграція і детонація для схеми чисельного рахунку аварійних вибухів в гірських виробках.

**Методи.** Математичне моделювання, чисельний експеримент, аналіз кінетики реакції вибухового горіння, аналіз і узагальнення і результатів. **Результати.** В роботі аналізуються параметри кінетичного рівняння по відношенню до експериментальних даних. Отримання таких даних у фізичному експерименті для

вибухових хімічних реакцій зустрічає серйозні труднощі. Це обумовлено розмірами зони реакції, які не перевищують часток міліметра, недостатньою можливістю за часом експериментальних методк та інших факторів, що призводять до похибок в прямих вимірах і виникненні неєдиного рішення. Можливість отримання даних дає спільне чисельне рішення рівнянь газодинаміки і хімічної кінетики. У проведеному чисельному експерименті встановлено прямий зв'язок макрокінетическіх характеристик хімічної

реакції з параметрами розривної течії газового потоку, у якій протікає хімічна реакція горіння: швидкістю, тиском у фронті і за фронтом детонаційної і дефлаграційної хвилі. На підставі цього отримані арреніусовські характеристики реакції – предекспонента та ефективна енергія активації для розглянутих вуглеводнів. **Наукова новизна.** Встановлені макрокінетичні параметри для моделювання одностадійного запалювання і горіння найбільш ймовірних вуглеводнів рудникової атмосфери в режимі дефлаграції і детонації. Проведено моделювання вибухового горіння попередньо перемішаних вуглеводнів в стехіометричних концентраціях. Показано, що значення ефективної енергії активації в реакціях вибухового горіння мають менше значення на відміну від реакцій стаціонарного горіння через вплив газодинамічних ефектів ударної хвилі на швидкість реакції. Виконано узгодження

арреніусовських характеристик реакції – предекспоненти та ефективної енергії активації, за газодинамічними і кінетичним показникам протікання реакції вибухового горіння. **Практична значимість.** Отримані параметри макрокінетики реакції вибухового горіння дозволяють застосовувати прості кінетичні механізми в практичних розрахунках процесів дефлаграційного і детонаційного горіння, і прогнозувати з достатнім ступенем точності параметри аварійних вибухів в умовах гірничих виробок. Це також дозволяє вирішити задачу обліку наявності важких вуглеводнів в рудничній атмосфері як продуктів піролізу вугілля при підземних пожежах як факторів збільшення ризику аварійних вибухів.

**Ключові слова:** газоповітряна суміш, аварійний вибух, кінетика горіння, глобальний механізм, параметри макрокінетики, ефективна енергія активації

Nalisko N.N., Cand. Sci. (Tech.), Assoc. Prof. State Higher Educational Establishment «Prydniprov'ska State Academy of Civil Engineering and Architecture»

## THE MACROKINETICS PARAMETERS OF THE HYDROCARBONS COMBUSTION IN THE NUMERICAL CALCULATION OF ACCIDENTAL EXPLOSIONS IN MINES

**Purpose.** Obtaining effective parameters of the macrokinetics of combustion of hydrocarbons in the deflagration and detonation regime for the numerical calculation of emergency explosions in mine workings. **Methodology.** Mathematical modeling, numerical experiment, kinetics analysis of explosive combustion reaction, analysis and synthesis and results. **Findings.** The paper analyzes the parameters of the kinetic equation against experimental data. Obtaining such data in a physical experiment for explosive chemical reactions meets serious difficulties. This is due to the size of the reaction zone not exceeding fractions of a millimeter, the lack of time resolution of experimental techniques and other factors leading to errors in direct measurements and the emergence of multiple solutions. This possibility makes it possible to obtain a simultaneous numerical solution of the equations of gas dynamics and chemical kinetics. In the numerical experiment, a direct relationship between the macrokinetic characteristics of the chemical reaction and the parameters of the discontinuous flow of the reacting gas stream is established: velocity, pressure in the front and behind the front of the detonation and deflagration wave. Based on this, Arrhenius characteristics of the reaction-pre-exponential and effective activation energy for the hydrocarbons under consideration. **Originality.**

Macrokinetic parameters are established for simulating one-stage ignition and burning of the most probable hydrocarbons of the mine atmosphere in the deflagration and detonation regime. Modeling of explosive combustion of premixed hydrocarbons in stoichiometric concentrations. It is shown that the values of the effective activation energy in explosive combustion reactions are of less importance in contrast to steady-state combustion reactions because of the effect of the gas-dynamical effects of the shock wave on the reaction rate. **Practical implementation.** The obtained parameters of the macrokinetics of the explosive combustion reaction make it possible to apply simple kinetic mechanisms in practical calculations of the processes of deflagration and detonation combustion, and to predict with sufficient accuracy the parameters of emergency explosions in conditions of mine workings. This also makes it possible to solve the problem of accounting for the presence of heavy hydrocarbons in the mine atmosphere as products of coal pyrolysis in underground fires as factors of increasing the risk of emergency explosions.

**Key words:** gas-air mixture, emergency explosion, combustion kinetics, global mechanism, macrokinetic parameters, effective activation energy