



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гайдукова Ольга Сергеевна

**ЗАЖИГАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ,
ХРАНЯЩИХСЯ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: **Стрижак Павел Александрович**

Доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», лаборатория теплопереноса, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты: **Кичатов Борис Викторович**

Доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, лаборатория нелинейной динамики и теоретической биофизики, высококвалифицированный ведущий научный сотрудник.

Крайнов Алексей Юрьевич

Доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Физико-технический факультет, заведующий кафедрой математической физики.

Защита состоится 12 мая 2022 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.06 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, д. 7, уч. корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан 15 марта 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук



Глушков Дмитрий Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В связи с истощением полезных ископаемых и увеличением спроса на энергию целесообразно активнее использовать альтернативные источники для обеспечения ресурсной безопасности и удовлетворения потребностей в доступной экологически чистой энергии. Газовые гидраты и гелеобразные топлива являются наиболее перспективными энергетическими ресурсами. Их относят к категориям конденсированных веществ, хранимых при относительно низких (100–200 К), в том числе криогенных температурах. Большое скопление месторождений газовых гидратов и устойчивость к хранению и транспортировке при низких температурах гелеобразного топлива определяет целесообразность их использования в качестве энергоресурса в регионах Крайнего Севера и приравненных к ним территориям.

Газовые гидраты представляют собой ледоподобные, кристаллические соединения, образованные водой и чаще всего природным газом. Их разделяют на природные и техногенные (искусственные). Проводимые научные исследования газовых гидратов связаны с четырьмя важными направлениями: добыча природного гидрата метана, производство искусственных газовых гидратов, технологии получения природного газа из гидрата, а также технологии зажигания и горения. Успешное развитие указанных направлений связано не только с вопросами практического применения газовых гидратов для производства энергии и себестоимости перспективных технологий, но и с созданием адекватных математических моделей, которые применимы для достоверного прогноза характеристик физико-химических процессов, протекающих при их сжигании. Хотя гидраты природного газа широко изучаются во всем мире, все еще недостаточно результатов фундаментальных теоретических исследований, не создан эффективный метод производства топлива, не спроектировано технологическое оборудование и не определены режимы его функционирования в полной мере. Только благодаря масштабным исследованиям гидрат природного газа будет востребован при энергогенерации. Основная сложность состоит в иницировании горения гидратов, которые хранятся при относительно низких температурах.

На ряду с газовыми гидратами в настоящее время перспективным энергоресурсом являются гелеобразные топлива на основе загущенных эмульсий или суспензий горючих жидкостей, в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых частиц, сочетающие преимущества жидких и твердых топлив. Развитие тематики гелеобразных топлив осуществляется в нескольких направлениях: приготовление топливных составов, исследование реологических характеристик, транспортировка и распыление, горение. Анализ результатов широко известных исследований позволяет сделать вывод о том, что механизмы и характеристики горения, особенно на начальном этапе индукционного периода, перспективных гелеобразных топлив и широко распространенных жидких и твердых топлив достаточно существенно отличаются. Поэтому разработка промышленных технологий и применение гелеобразных топлив на практике, например, в энергетической, авиакосмической и

других отраслях, требует детального изучения условий, закономерностей и характеристик процессов горения.

Преимуществами газовых гидратов и гелеобразных топлив, по сравнению с широко используемыми в настоящее время топливами, являются высокая теплотворная способность, устойчивость к хранению и применению при низких температурах и повышенном давлении окружающей среды, менее высокие показатели пожарной опасности из-за минимизации потерь на испарение и утечки при хранении и меньшее негативное воздействие на окружающую среду.

Таким образом исследование процессов зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив представляет актуальную задачу в области теории горения, решение которой создает основу для расширения топливной базы энергетических объектов на территориях с экстремальными климатическими условиями, обеспечения пожаровзрывобезопасности технологического процесса производства энергии.

Целью настоящей работы является установление предельных условий и интегральных характеристик инициирования горения природных и искусственных газовых гидратов, а также гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах, с использованием наиболее перспективных схем нагрева для достоверного прогноза характеристик физико-химических процессов в энергетических установках, двигателях ракет и других системах.

Цель достигается в диссертации путем решения следующих задач:

1. Разработка экспериментальной методики, создание стенда, планирование и проведение опытов с целью установления необходимых условий и характеристик зажигания природных и искусственных газовых гидратов (одинарных и двойных), а также гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах.
2. Выбор типа и концентраций компонентов, а также методик приготовления топлив.
3. Изучение механизма и стадий зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив с применением схем подвода теплоты: в условиях лучисто-конвективного нагрева в высокотемпературной воздушной среде, при локальном нагреве, а также на твердой массивной поверхности.
4. Регистрация характеристик зажигания газовых гидратов и гелеобразных топливных композиций: предельные значения основных параметров источника энергии, достаточные для зажигания, времена задержки зажигания, минимальные температуры инициирования горения.
5. Определение влияния основных параметров (температуры внешней среды, скорость нагрева топливного образца, энергии активации реакции окисления паров горючего, предэкспоненциального множителя реакции окисления паров горючего, скорости диссоциации) на условия и характеристики зажигания газовых гидратов (минимальные температуры инициирования горения, времена задержки зажигания).
6. Установление диапазонов влияния основных параметров (температура и скорость движения потока окислителя) на условия и характеристики зажигания гелеобразных топлив.

7. Разработка физических и математических моделей, описывающих основные закономерности зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив при разных схемах нагрева в широком диапазоне варьирования исходных параметров.
8. Проведение теоретических исследований характеристик зажигания природных и искусственных газовых гидратов при варьировании параметров в широких диапазонах, перспективных для промышленных приложений и которые в экспериментах сложно обеспечить по причине высокой опасности пожаров и взрывов.
9. Определение роли влияния фактора криогенной температуры хранения природных и искусственных гидратов, а также гелеобразных топлив на характеристики зажигания для наиболее перспективных схем нагрева.
10. Разработка рекомендаций по использованию результатов диссертационных исследований при безопасном и эффективном зажигании природных и искусственных газовых гидратов, а также гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах, в энергетических установках, двигателях и других системах.

Научная новизна работы. Разработаны экспериментальные методики исследования комплекса взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования при зажигании гелеобразных топлив и газовых гидратов при четырех схемах нагрева. Определены характеристики (времена задержки зажигания, минимальные пороговые температуры и тепловые потоки) и необходимые условия зажигания гелеобразного топлива и газовых гидратов. Установлены зависимости интегральных характеристик, в частности, времен задержки зажигания для газовых гидратов от температуры источника нагрева. Определены диапазоны влияния основных параметров (скорость потока окислителя, температура, компонентный состав топлива) на характеристики и условия зажигания гелеобразного топлива. На основании результатов экспериментальных исследований разработаны физические и математические модели инициирования горения перспективных гелеобразных топлив и газовых гидратов, отличающиеся от известных учетом совокупности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования. Применение разработанной модели позволило установить зависимости характеристики исследованного процесса – времени задержки зажигания от температур источника нагрева в диапазонах, соответствующих перспективным технологиям энергогенерации.

Теоретическая значимость. Результаты выполненных экспериментальных исследований и разработанные физические и математические модели представляют собой новые знания в теории горения о механизмах и характеристиках протекания физико-химических процессов при интенсивном нагреве газовых гидратов и гелеобразных топлив. Экспериментальные данные являются основой для верификации математических моделей, алгоритмов численного решения задач зажигания таких топлив при разных схемах нагрева.

Практическая значимость. Определены условия и характеристики устойчивого зажигания (критические температуры при разных схемах нагрева)

перспективных газовых гидратов и гелеобразных топлив. Результаты исследования и установленные закономерности можно использовать для обоснования целесообразности расширения сырьевой базы в теплоэнергетической отрасли, обеспечения пожаровзрывобезопасности, улучшения экологической обстановки вблизи энергетических объектов. Созданы открытые программные коды для определения критических условий зажигания исследованных топлив в камерах сгорания двигателей различного назначения и энергетических установок.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных в ходе экспериментальных исследований результатов подтверждается оценками погрешностей результатов измерений (случайных и систематических), использованием современных программно-аппаратных комплексов, воспроизводимостью результатов опытов при идентичных начальных условиях. Также в предельных случаях установлено соответствие экспериментальных и теоретических результатов с известными данными других авторов.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационные исследования характеристик процессов зажигания газовых гидратов искусственного и природного происхождения выполнены при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий», соглашение № 075-15-2020-806 (2020 – 2022 гг.), двойных газовых гидратов – проекта «Разработка теории устойчивого зажигания и экологически эффективного сжигания газовых гидратов с целью снижения негативного воздействия энергетических установок на окружающую среду», № Приоритет-2030-НИП/ЭБ-006-0000-2022 (2022 г.), а гелеобразных топлив – гранта Российского научного фонда «Разработка физических и математических моделей зажигания гелеобразных топлив в условиях, характерных для космоса, Арктики и Антарктики», № 18-13-00031 (2018 – 2022 гг.).

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. Обоснована возможность реализации перспективного по экологическим, энергетическим и экономическим критериям низкотемпературного режима инициирования горения газовых гидратов. В частности, при диаметре частиц гидрата 1 мм и толщине слоя порошка 15 мм минимальная температура зажигания при кондуктивном нагреве составляет 903 К, при радиационном – 943 К, при локальном нагреве металлической частицей – 1373 К.
2. С ростом температуры источника нагрева от 900 К до 1300 К времена задержки зажигания газовых гидратов уменьшаются почти в 10 раз и при более высоких температурах изменяются не более чем на 1 %.
3. При изменении коэффициента теплоотдачи разогретого воздуха в диапазоне 0–200 Вт/(м²·К) происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов на 90–93 %. При росте степени черноты стенок камеры сгорания в диапазоне 0,85–0,99 времена задержки зажигания газовых гидратов снижаются на 85–90 %.
4. Устойчивое зажигание гелеобразного топлива (на примере образца размерами: высота 20 мм, длина 20 мм) реализуется при температурах источника нагрева не

менее 873 К. Отличие длительностей стадий выгорания образцов гелеобразного топлива с разными начальными температурами соответствует отличию их времен задержки зажигания: 25–95 % для образцов топлива с начальной температурой 293 К и температурами 188–233 К.

5. В условиях радиационного нагрева при температуре 973–1273 К достигаются максимальные времена задержки зажигания гелеобразного топлива (на примере образца размерами 2 мм) и составляют 2,3–4,6 с, при кондуктивном нагреве – 1,5–3,7 с. Минимальные времена задержки зажигания соответствуют условиям конвективного нагрева (0,3–2,1 с) при аналогичных температурах.

Личный вклад автора состоит в разработке экспериментальных методик, проведении опытов, формулировании физических постановок, создании математических моделей, выборе методов и составлении алгоритмов решения, выполнении численного моделирования, обработке результатов экспериментальных и теоретических исследований, оценке систематических и случайных погрешностей, анализе и обобщении полученных результатов, разработке практических рекомендаций, формулировке защищаемых положений и выводов. Планирование экспериментов и разработка методик измерений исследованных характеристик, создание физических и математических моделей процессов зажигания гидратов и гелеобразных топлив, анализ результатов, а также подготовка статей проводились совместной с научным руководителем, д.ф.-м.н., профессором Стрижаком П.А. Экспериментальные исследования характеристик зажигания гелеобразных топлив проводились совместно с к.ф.-м.н. Глушковым Д.О. Автор диссертации выражает благодарность коллективу Лаборатории тепломассопереноса ТПУ за помощь в проведении экспериментальных исследований с применением высокоскоростных регистрирующих систем и оптических методов диагностики многофазных потоков.

Апробация работы. Основные результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях: международная научная конференция «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (г. Томск, 2018 г.; г. Санкт-Петербург, 2021 г.); XVI международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2019 г.); международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения теплового режима энергонасыщенного технического и технологического оборудования» (г. Томск, 2019 г.); XXII и XXIII школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках» (г. Москва, 2019 г.; г. Екатеринбург, 2021 г.); всероссийская конференция «Сибирский теплофизический семинар» (г. Новосибирск, 2019 г., 2021 г.); III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (г. Москва, 2020 г.); XVI всероссийская (VIII международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2021» (г. Иваново, 2021 г.); X международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислотная и экология Кузбасса» (г. Кемерово, 2021 г.); всероссийская научная конференция «XII Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике» (г. Сочи, 2021 г.); XI всероссийская

конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (г. Новосибирск, 2021 г.).

Публикации. Результаты диссертационных исследований опубликованы в 26 печатных работах, в том числе 11 – в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных «Scopus» и «Web of Science»: *Industrial and Engineering Chemistry Research* (ИФ=5,278, Q1); *International Journal of Heat and Mass Transfer* (ИФ=4,947, Q1); *Journal of the Energy Institute* (ИФ=4,748, Q1); *Powder Technology* (ИФ=4,142, Q1); *Combustion and Flame* (ИФ=4,570, Q1); *Energy and Fuels* (ИФ=3,421, Q2), *Entropy* (ИФ=2,494, Q2), *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (ИФ=3,841, Q2), *Energies* (ИФ=2,702, Q3).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы, включающего 156 наименований, содержит 39 рисунков, 9 таблиц, 155 страниц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, отражены теоретическая и практическая значимости, научная новизна полученных результатов.

В первой главе проанализировано современное состояние теоретических и экспериментальных исследований процессов зажигания природных и искусственных газовых гидратов, а также перспективных гелеобразных топлив, нерешенные задачи в теории горения применительно к перечисленным топливам.

Во второй главе приведены полученные результаты экспериментальных исследований характеристик и предельных условий устойчивого зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив. Описаны разработанные автором диссертации экспериментальные стенды (рис. 1–4) и методики проведения исследований, оценок погрешностей результатов измерений, результатов исследования основных закономерностей и характеристик процессов зажигания и горения топлив при разных схемах нагрева.

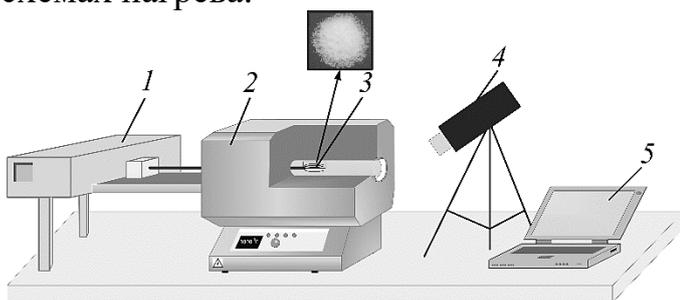


Рисунок 1 – Схема экспериментального стенда исследования характеристик зажигания газового гидрата и гелеобразного топлива в условиях радиационного нагрева: 1 – координатный механизм; 2 – муфельная печь; 3 – газовый гидрат / частица гелеобразного топлива; 4 – высокоскоростная видеокамера; 5 – ПК

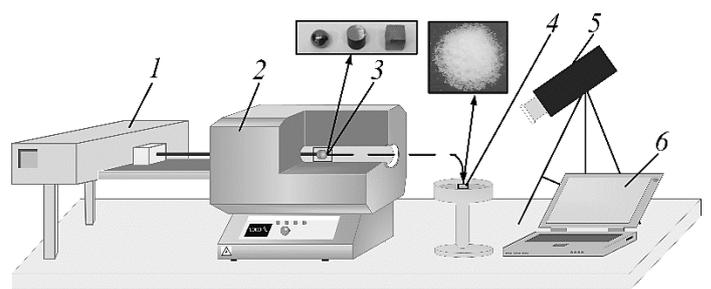


Рисунок 2 – Схема экспериментального стенда исследования характеристик зажигания газового гидрата в условиях локального нагрева разогретой металлической частицей: 1 – координатный механизм; 2 – муфельная печь; 3 – металлическая частица; 4 – резервуар с газовым гидратом; 5 – высокоскоростная видеокамера; 6 – ПК

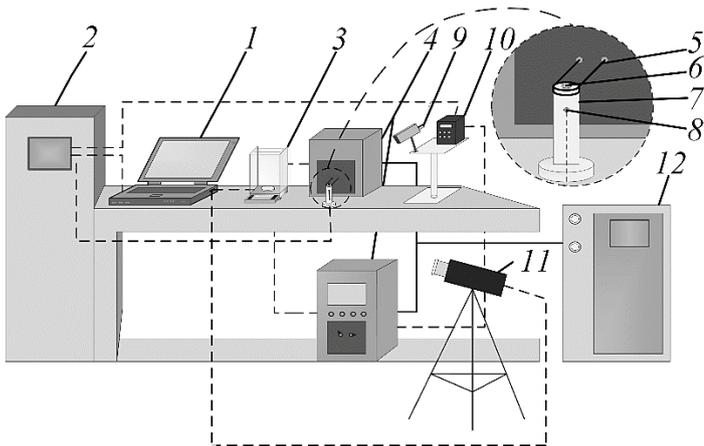


Рисунок 3 – Схема экспериментального стенда исследования характеристик зажигания газового гидрата в условиях кондуктивного нагрева: 1 – ПК; 2 – многоканальный регистратор; 3 – аналитические весы; 4 – индукционный нагреватель; 5 – медная спираль индуктора; 6 – газовый гидрат; 7 – металлический цилиндр; 8 – термоэлектрический преобразователь; 9 – инфракрасный пирометр; 10 – регулятор температур; 11 – высокоскоростная видеокамера; 12 – чиллер для водяного охлаждения

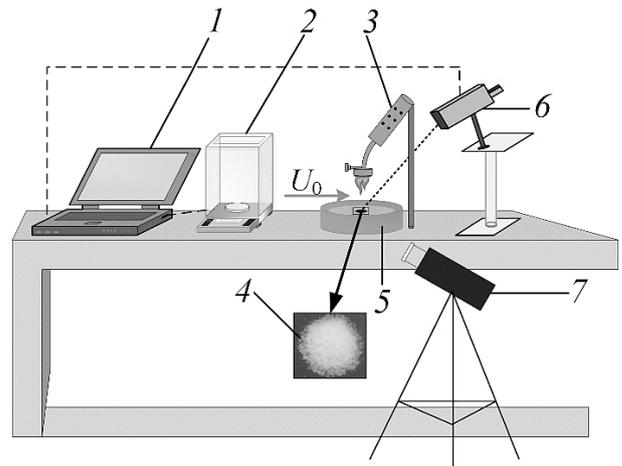


Рисунок 4 – Схема экспериментального стенда исследования характеристик зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева: 1 – ПК; 2 – электронные весы; 3 – горелка; 4 – газовый гидрат; 5 – резервуар с газовым гидратом; 6 – тепловизор; 7 – высокоскоростная видеокамера

Получены типичные видеокдры выполненных экспериментальных исследований в условиях кондуктивного, радиационного и конвективного нагрева газового гидрата и гелеобразного топлива (рис. 5–7).

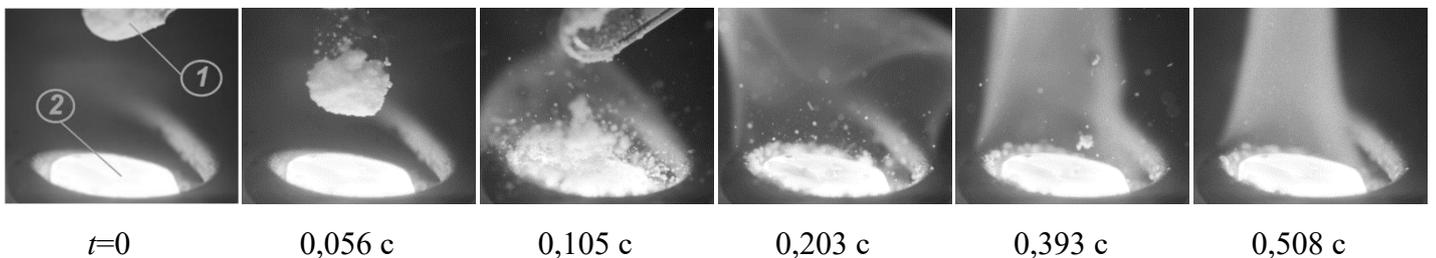


Рисунок 5 – Видеокдры процесса зажигания газового гидрата в условиях кондуктивного нагрева при температуре источника нагрева 993 К: 1 – газовый гидрат, 2 – разогретая металлическая поверхность

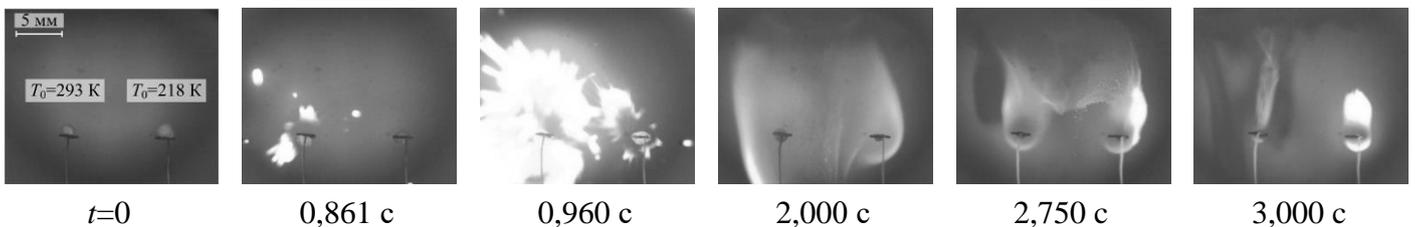


Рисунок 6 – Видеокдры процесса зажигания и выгорания частицы гелеобразного топлива (48 % водный раствор ПВС + 50 % масло + 2 % ПАВ) в условиях радиационного нагрева при температуре источника нагрева 1073 К с разной начальной температурой топлива

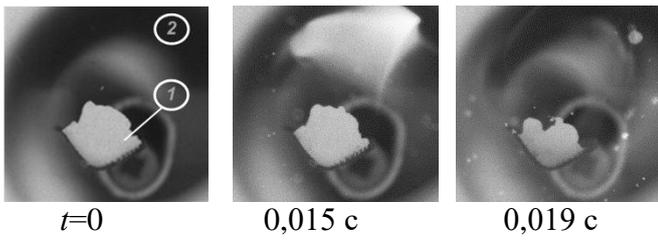


Рисунок 7 – Видеокadres процесса зажигания газового гидрата в условиях радиационного нагрева при температуре источника нагрева 973 К: 1 – газовый гидрат, 2 – стенки муфельной печи

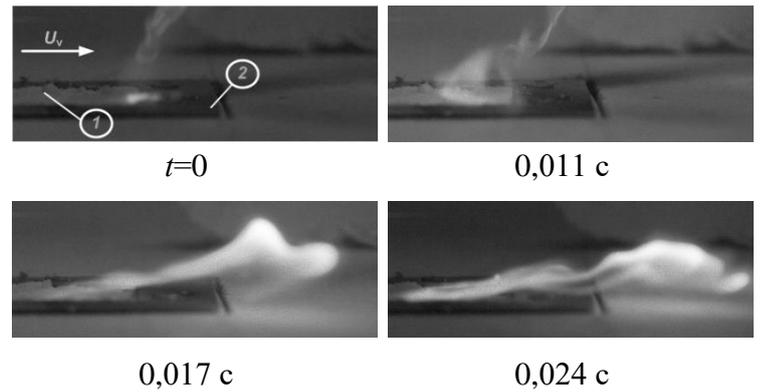


Рисунок 8 – Видеокadres процесса зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева при скорости движения воздуха 1,5 м/с: 1 – газовый гидрат, 2 – рабочий участок

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по минимальной температуре, достаточной для инициирования горения газового гидрата. Определены зависимости характеристики исследованного процесса – времени задержки зажигания от температуры источника нагрева (табл. 2–5).

Для условий кондуктивного нагрева максимальная температура соответствует разогретой металлической поверхности цилиндра, на которую помещается газовый гидрат. Процесс прогрева и зажигания топлива в муфельной печи протекает в условиях существования температурного пограничного слоя. Минимальная температура в таких условиях соответствует поверхности газового гидрата. Процесс диссоциации газового гидрата, плавление льда и испарение воды приводят к понижению температуры гидратного порошка. В условиях локального нагрева металлической частицей качественный характер распределения температур и концентраций схож с условиями протекания процесса при нагреве топлива в муфельной печи. При приближении к слою порошка разогретая металлическая частица изменит гидродинамику поля скорости между порошком и локальным источником нагрева, а также изменится поле концентраций горючих газов в окрестности топлива. Изменение поля скорости приведёт к росту минимальной температуры зажигания газового гидрата в условиях локального нагрева (табл. 1).

Таблица 1. Минимальная температура (T_{\min}) начала горения двойного газового гидрата для разных способов подвода энергии к топливу

	Кондуктивный нагрев	Радиационный нагрев	Локальный нагрев металлической частицей
T_{\min} , К	903±10	943±20	1373±50

Таблица 2. Установленная по результатам экспериментов зависимость времени задержки зажигания (t_d) газового гидрата от температуры источника нагрева (T_h) в условиях кондуктивного нагрева

$T_h, ^\circ\text{C}$	t_d, c	$t_{\text{дсп}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
630	0,550	0,551	0,001	0,0036
	0,552			
	0,550			
700	0,105	0,097	0,006	0,0215
	0,091			
	0,096			
800	0,009	0,013	0,003	0,0107
	0,015			
	0,016			
900	0,010	0,008	0,002	0,0072
	0,006			
	0,009			
1000	0,002	0,003	0,001	0,0036
	0,004			
	0,004			

Таблица 3. Установленная по результатам экспериментов зависимость времени задержки зажигания (t_d) газового гидрата от температуры источника нагрева (T_h) в условиях радиационного нагрева

$T_h, ^\circ\text{C}$	t_d, c	$t_{\text{дсп}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
670	0,012	0,016	0,003	0,0107
	0,020			
	0,015			
690	0,013	0,015	0,002	0,0072
	0,018			
	0,017			
710	0,011	0,012	0,001	0,0036
	0,014			
	0,012			
800	0,004	0,007	0,003	0,0107
	0,010			
	0,008			
900	0,002	0,003	0,002	0,0072
	0,006			
	0,002			

Таблица 4. Установленная по результатам экспериментов зависимость времени задержки зажигания (t_d) газового гидрата от скорости воздуха (U_0) в условиях конвективного нагрева при температуре источника нагрева 1573 К

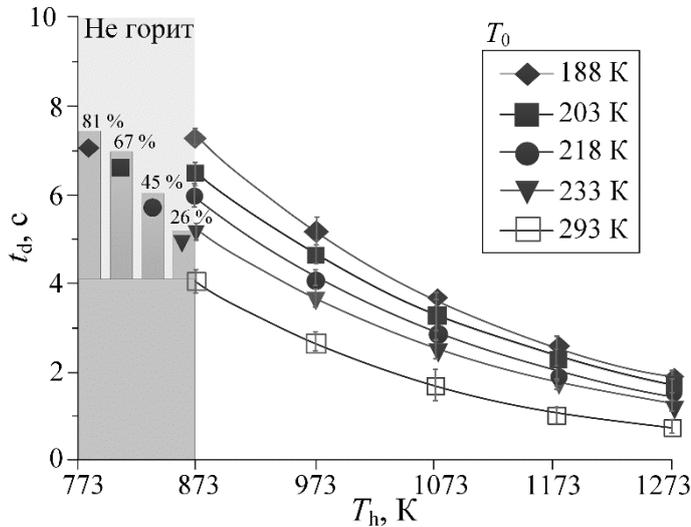
$U_0, \text{м/с}$	t_d, c	$t_{\text{дсп}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
0,7	0,485	0,482	0,054	0,1930
	0,547			
	0,414			
1,5	0,205	0,212	0,015	0,0537
	0,197			
	0,234			
3	0,093	0,116	0,016	0,0573
	0,131			
	0,123			

Таблица 5. Установленная по результатам экспериментов зависимость времени задержки зажигания (t_d) газового гидрата от температуры источника нагрева (T_h) в условиях локального нагрева горячей металлической частицей

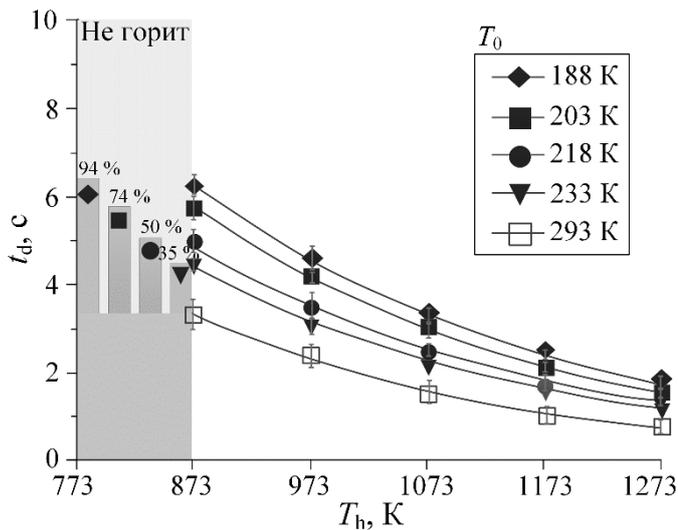
$T_h, ^\circ\text{C}$	t_d, c	$t_{\text{дсп}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
1100	0,236	0,215	0,016	0,0573
	0,198			
	0,211			
1150	0,036	0,045	0,006	0,0215
	0,051			
	0,048			
1200	0,031	0,038	0,007	0,0251
	0,048			
	0,034			

На рис. 9, 10 приведены средние (для серий из 5–7 экспериментов при идентичных начальных условиях) значения времен задержки зажигания и соответствующие аппроксимационные кривые для рассмотренных в данной работе составов гелеобразных топлив при разных значениях начальных температур ($T_0=188–293$ К) частицы топлива в диапазоне варьирования температуры разогретого воздуха в муфельной печи $T_h=873–1273$ К. Установлено, что для маслonaполненных криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта минимальная температура

окружающей среды, необходимая для устойчивого зажигания образцов топлива (при $T_0=188\text{--}233\text{ K}$), составляет 873 K .



(а) состав № 1 (50 % масло)



(б) состав № 2 (60 % масло)

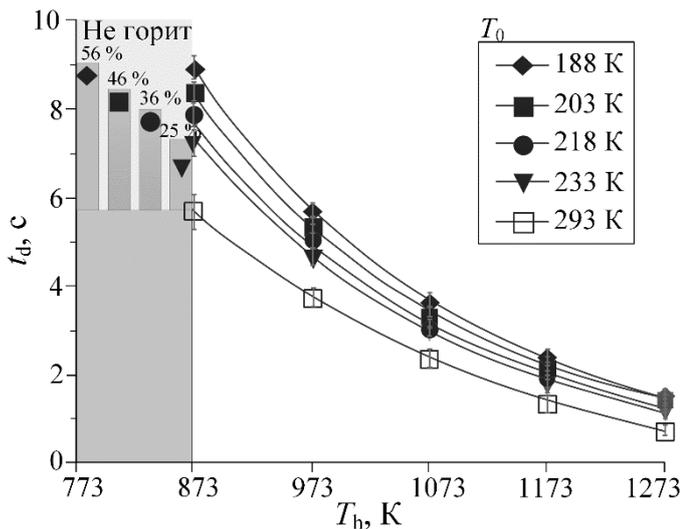
Рисунок 9 – Времена задержки зажигания гелеобразного топлива на основе 5 %-ного водного раствора ПВС при разных начальных температурах частиц: (а) – состав № 1 (48 % водный раствор ПВС + 50 % масло + 2 % ПАВ); (б) – состав № 2 (38 % водный раствор ПВС + 60 % масло + 2 % ПАВ)

отличия (в виде диаграмм) времен задержки зажигания частиц гелеобразных топлив, охлажденных до температур 188, 203, 218, 233 К, и t_d при $T_0=293\text{ K}$. Чем ниже начальная температура гелеобразного топлива, тем больше длительность индукционного периода.

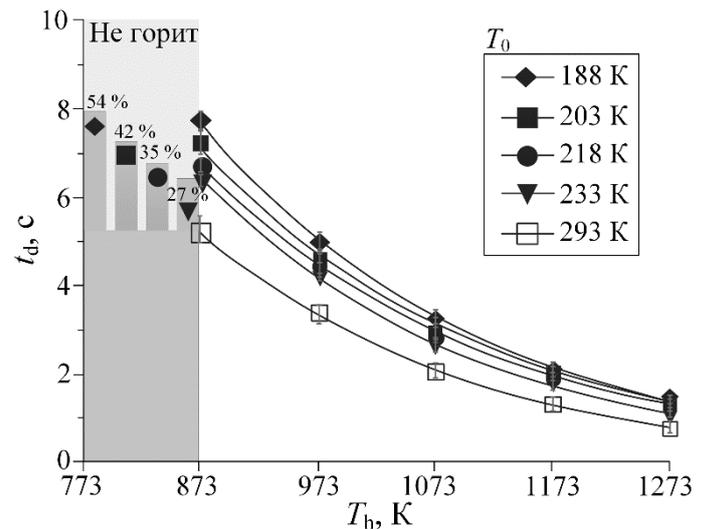
Меньшие времена задержки зажигания t_d характерны для топливных составов с большим содержанием масла (рис. 9б, 10в). Отличие t_d для составов маслonaполненных криогелей, содержащих 40 и 60 % масла, составляет около 30 % (рис. 10а, в). При более высоких температурах окружающей среды отличие времен задержки зажигания для разных составов уменьшается до нескольких процентов, что не превышает случайной погрешности измерения t_d в сериях экспериментов при идентичных начальных условиях.

Следует отметить, что для составов гелеобразных топлив, приготовленных на основе водных растворов ПВС, характерно отличие времен задержки зажигания при разных концентрациях последнего (рис. 9а и 10б, 9б и 10в). Отличие t_d для топлив, приготовленных на основе 5 и 10 %-ных водных растворов ПВС не превышает 10 %.

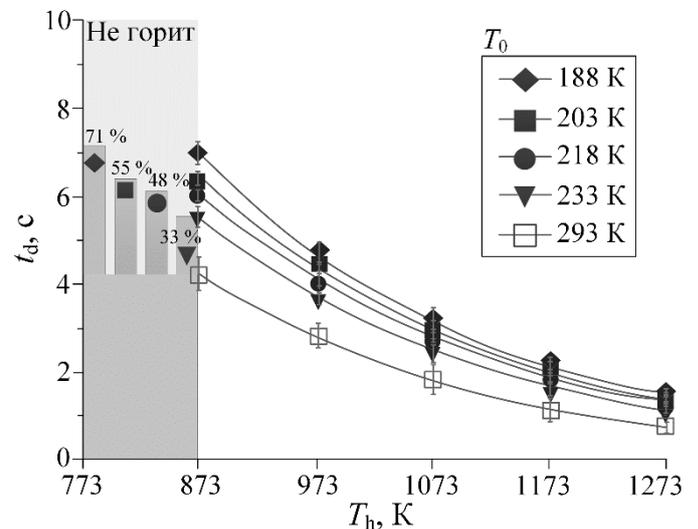
На рис. 9, 10 приведены



(а) состав № 3 (40 % масло)



(б) состав № 4 (50 % масло)



(в) состав № 5 (60 % масло)

Наибольшие отличия времен задержки зажигания составляют 55–95 % (для $T_0=188$ К и $T_0=293$ К) и они характерны для близких к предельным условиям зажигания, когда длительность индукционного периода максимальна в диапазоне $T_h=873$ – 1273 К. В условиях более интенсивного протекания физико-химических процессов в высокотемпературной ($T_h > 1100$ К) воздушной среде влияние анализируемого фактора на времена задержки зажигания снижается. На основании результатов выполненного исследования можно сделать вывод, что начальная температура гелеобразного топлива является одним из значимых факторов, который необходимо учитывать при прогнозировании характеристик его зажигания.

Рисунок 10 – Времена задержки зажигания гелеобразного топлива на основе 10 %-ного водного раствора ПВС при разных начальных температурах частиц: (а) – состав № 3 (58 % водный раствор ПВС + 40 % масло + 2 % ПАВ); (б) – состав № 4 (48 % водный раствор ПВС + 50 % масло + 2 % ПАВ); (в) – состав № 5 (38 % водный раствор ПВС + 60 % масло + 2 % ПАВ)

Установленные экспериментально закономерности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования позволили сформулировать физическую модель и разработать соответствующую математическую модель, состоящую из системы нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных, включающую уравнения неразрывности, движения, энергии, диффузии, теплопроводности, и соответствующих краевых условий для каждого механизма нагрева. Для решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями применялся метод

конечных разностей. Локально-одномерный метод и метод переменных направлений использованы для решения разностных аналогов дифференциальных уравнений по схеме, разработанной для решения задач сопряженной естественной и смешанной конвекции. Метод итераций применен для решения одномерных нелинейных уравнений. Система одномерных разностных уравнений решена методом прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы.

В третьей главе диссертации представлены результаты теоретических исследований. В частности, были установлены зависимости характеристики исследованного процесса – времени задержки зажигания от температуры источника нагрева в диапазоне, существенно превышающем допустимые в экспериментах и соответствующие перспективным технологиям энергогенерации.

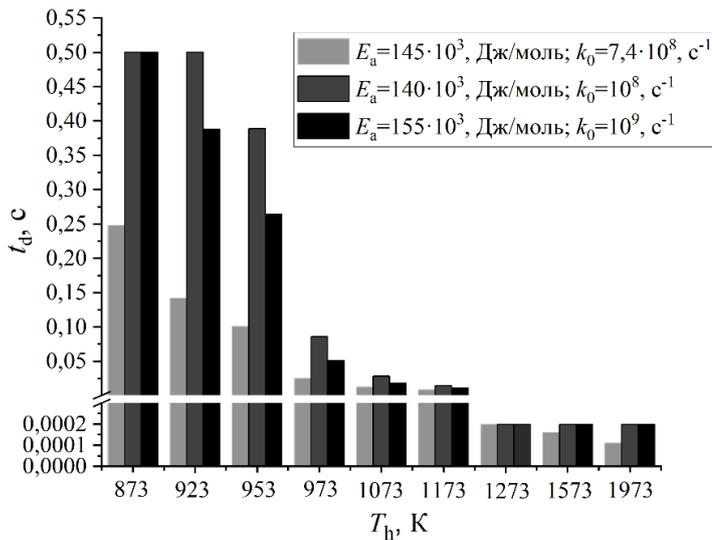


Рисунок 11 – Теоретические значения времени задержки зажигания газового гидрата при варьировании температуры источника кондуктивного нагрева в широком диапазоне

Для времени $t < 0,01 - 0,02$ с поверхностная оболочка льда попадает в температурную область отжига. Режим обусловлен скоростью прогрева газового гидрата. При превышении данного временного интервала оболочка газового гидрата изменяет физико-механические характеристики. Однако, необходимо некоторое время для нарушения связей в кристаллической решетке гидрата и достижения значения температуры вне области отжига. В этом режиме, вероятно, лимитирующим фактором является скорость роста дислокаций прогрева внутри слоя образца до достижения температуры текучести льда.

Чем выше предэкспоненциальный множитель, тем выше скорость реакции и меньше время задержки зажигания (рис. 12). Физическая интерпретация данного влияния связана с интенсификацией диффузии газа (рост скорости перемешивания топлива и окислителя при диффузионном горении). Крупные вихри усиливают теплообмен. Визуализация процесса позволила установить, что боковые границы пламени крайне неустойчивы и подвергаются воздействию крупных вихрей, которые искажают линии тока свободно-конвективного течения смеси газа. Наличие же плато на рис. 13 свидетельствует о том, что при уменьшении толщины слоя порошка

На рис. 11 видно, что процесс выделения метана, характеризующийся скоростью диссоциации, является основным лимитирующим фактором. Скорость прогрева топлива и время задержки зажигания должны уменьшаться с ростом температуры источника кондуктивного нагрева. Однако, несущественные изменения t_d при $T_h > 1373$ К позволяют сделать вывод о том, что скорость диссоциации газового гидрата достигает постоянного значения в указанном диапазоне температур.

Сформулирована следующая гипотеза по наличию плато на графике.

газового гидрата и при увеличении теплового потока, существует предельно высокая скорость диссоциации (критическое значение). Выше этого значения скорость распада и задержка времени зажигания становятся постоянными, так как внутренняя кинетика обладает преобладающим сопротивлением и определяет кинетику процесса диссоциации. При значениях скорости распада намного ниже этого критического значения, кинетика распада и время задержки зажигания не зависят от внутренней кинетики, и тепловое сопротивление становится определяющим. В этом случае корректность прогноза характеристик процесса зависит от правильного расчёта теплообмена как в слое порошка, так и в газовой среде.

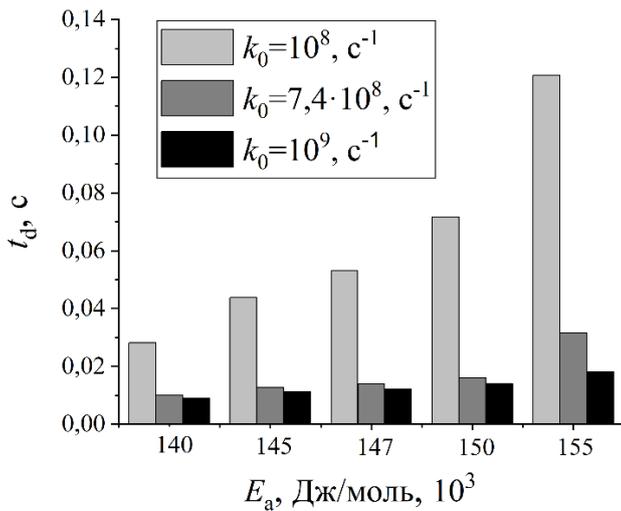


Рисунок 12 – Времена задержки зажигания газового гидрата для разных значений энергии активации реакции окисления паров горючего при температуре источника нагрева 1073 К

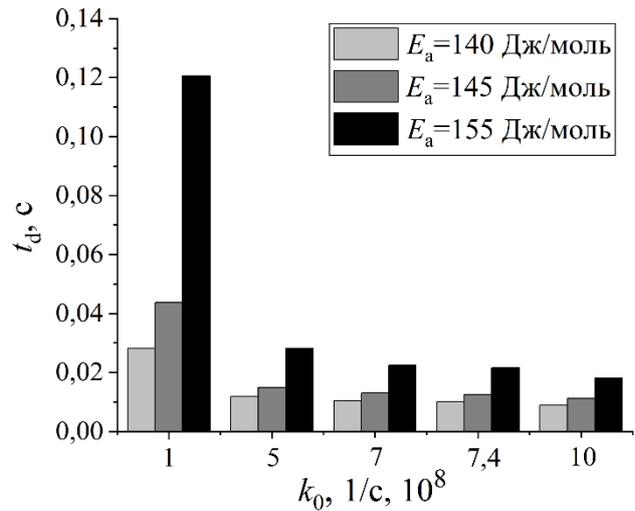


Рисунок 13 – Времена задержки зажигания газового гидрата для разных значений предэкспоненциального множителя реакции окисления паров горючего при температуре источника нагрева 1073 К

В результате исследования были получены области устойчивого зажигания газового гидрата в условиях конвективного и смешанного (радиационного и конвективного) подвода энергии при разных коэффициентах теплообмена (0–200 Вт/(м²·К)) и степенях черноты (0,85–0,99), соответственно.

В условиях радиационного нагрева происходит значительное отличие времени задержки зажигания газовых гидратов (до 90 %) при различных степенях черноты в диапазонах 0,85–0,99, что соответствует типичным материалам стенок муфельной печи (рис. 14). Сравнение теоретических значений времен задержки зажигания газовых гидратов показывает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (рис. 14). Характер кривых и заштрихованных областей на рис. 14 близок к приведенным на рис. 15. Этот результат иллюстрирует определяющую роль скоростей реакций окисления, как функций от температуры среды и концентраций компонентов парогазовой смеси (в соответствии с законом Аррениуса). Объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_h=973$ –1273 К и $\varepsilon=0,85$ –0,99 меняются вблизи источника нагрева (2 мм) в диапазоне 30–60 %, а в области решения задачи зажигания – в диапазоне 5–60 %.

Установлено, что в условиях конвективного нагрева происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов (до 93 %) при изменении коэффициента теплообмена в диапазонах 0–200 Вт/(м²·К), что соответствует скорости потока воздуха до 6 м/с (рис. 15).

Отмечено, что нагревать гидрат выше 1100 К с целью инициирования горения нерационально, так как изменение коэффициента теплообмена незначительно влияет на времена задержки зажигания (рис. 15). Таким образом, полученные результаты можно использовать для обоснованного выбора температур инициирования горения газовых гидратов при разных схемах подвода теплоты.

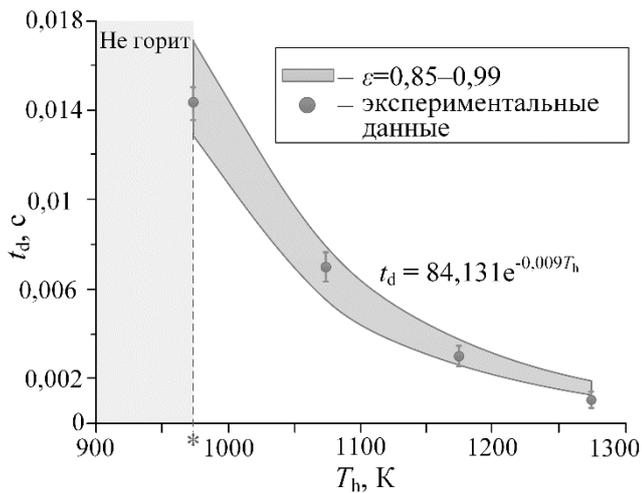


Рисунок 14 – Область устойчивого зажигания газового гидрата в условиях смешанного (радиационного и конвективного) нагрева при разных степенях черноты (* – предельная температура источника нагрева необходимая для инициирования процесса зажигания газового гидрата)

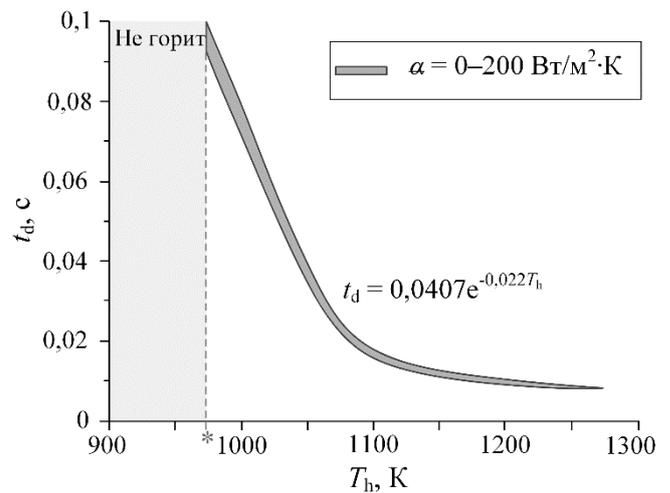


Рисунок 15 – Область устойчивого зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева при разных коэффициентах теплообмена (* – предельная температура источника нагрева необходимая для инициирования процесса зажигания газового гидрата)

Следует отметить, что объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_h=973\text{--}1273\text{ К}$ и $\alpha=0\text{--}200\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ меняются в окрестности газового гидрата (0,5 мм) в диапазоне 30–90 %, а в области решения задачи зажигания – в диапазоне 10–90 %. Эти существенные изменения соотношений концентраций паров горючего компонента и окислителя в газовой фазе и объясняют ключевой результат, состоящий в том, что при изменении температуры источника нагрева от 973 К до 1273 К происходит снижение времен задержки зажигания от 0,1 с до 0,0076 с (рис. 15). Наиболее заметно именно для схемы с конвективным нагревом проявляется закон Аррениуса в скоростях протекания исследованных реакций. В частности, температура экспоненциально влияет на времена задержки зажигания, что хорошо видно из аппроксимационного выражения (рис. 15), полученного для описания устойчивого зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева.

В результате работы были установлены диапазоны изменения значений времени задержки зажигания гелеобразного топлива при трех схемах нагрева, т.е. с

доминированием радиационного, кондуктивного и конвективного механизмов подвода теплоты. Максимальные времена задержки зажигания соответствуют схеме в условиях радиационного нагрева (4,690–2,366 с при повышении температуры источника нагрева от 973 К до 1273 К). В условиях кондуктивного нагрева времена задержки зажигания гелеобразного топлива снижаются от 3,715 до 1,568 с в зависимости от температуры источника нагрева. Минимальные времена задержки зажигания соответствуют условиям конвективного нагрева и составляют 2,108–0,302 с. В условиях радиационного и кондуктивного нагрева при изменении температуры источника нагрева от 973 К до 1273 К времена задержки зажигания топлива отличаются примерно в 2 раза, при конвективном нагреве отличие составляет в 7 раз.

Установлено, что в условиях конвективного нагрева происходит снижение времени задержки зажигания гелеобразного топлива (в среднем до 66 %) при изменении коэффициента теплообмена в диапазонах 0–200 Вт/(м²·К), что соответствует скорости движения потока воздуха до 6 м/с (рис. 16). Минимальное снижение времени задержки зажигания от 0,778 с до 0,319 с (т.е. 59 %) соответствует температуре источника нагрева 1073 К, а максимальное при температуре 1273 К – t_d изменяется от 0,302 с до 0,088 с (т.е. 71 %) в условиях варьирования значения α от 0 до 200 Вт/(м²·К) (рис. 16).

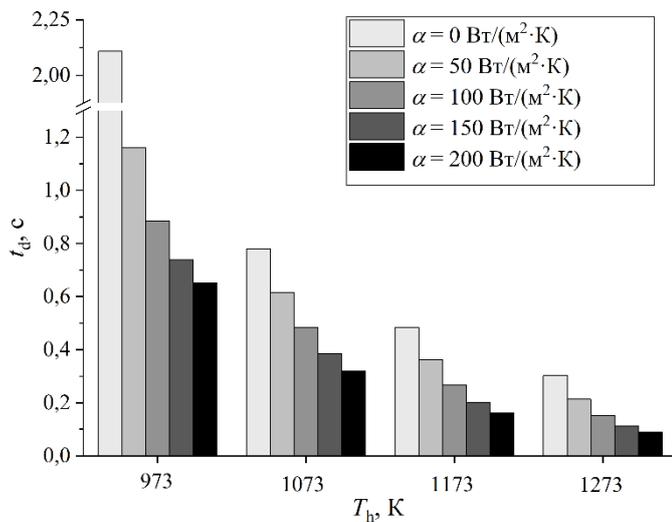


Рисунок 16 – Времена задержки зажигания гелеобразного топлива t_d для разных значений коэффициента теплообмена α в условиях конвективного нагрева и изменении температуры источника нагрева

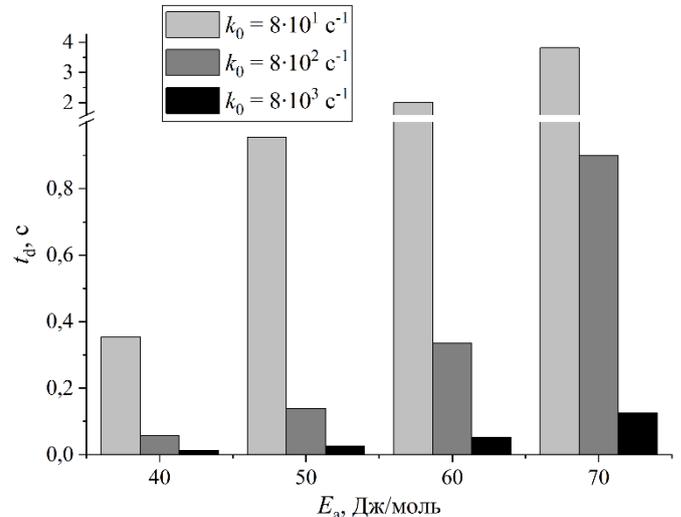


Рисунок 17 – Времена задержки зажигания гелеобразного топлива t_d для разных значений энергии активации реакции окисления паров горючего E_a и предэкспоненциального множителя реакции окисления k_0 в условиях кондуктивного нагрева при температуре источника нагрева 1173 К

В результате литературного обзора работ по изучению процесса зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива были выбраны диапазоны значений энергии активации и предэкспоненциального множителя при разных условиях. Для согласованности с полученными экспериментальными данными был проведен расчет

с константами из диапазона установленных значений. В условиях кондуктивного нагрева изменение предэкспоненциального множителя реакции окисления от $8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ до $8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при постоянной энергии активации приводит к изменению времени задержки зажигания гелеобразного топлива (в среднем до 96 %) при температуре источника нагрева 1173 К (рис. 17). В условиях кондуктивного нагрева максимальное время задержки зажигания гелеобразного топлива реализуется в условиях при $E_a=70 \text{ Дж/моль}$ и $k_0=8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ и составляет 3,809 с. Минимальное время задержки зажигания ($t_d=0,013 \text{ с}$) соответствует условиям, при которых $E_a=40 \text{ Дж/моль}$ и $k_0=8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Значения времени задержки зажигания топлива при выборе значений E_a и k_0 из установленного диапазона представляют интерес при использовании идентичных систем зажигания в условиях работы двигателей и камер сгорания с различными по компонентному составу топливами.

Полученные зависимости времен задержки зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив от температуры источника энергии при разных схемах нагрева обосновывают необходимые тепловые условия для инициирования зажигания и устойчивого горения в топках энергетических установок, и камерах сгорания различных двигателей. С применением полученных результатов возможно прогнозирование значений времени задержки зажигания, т.е. инерционности прогрева образцов топлива при их вводе в камеры сгорания с различной геометрией, габаритами, схемами нагрева и сжигания топлив. Применение результатов экспериментальных и теоретических исследований позволяет обосновать правомерность выбора технологических условий зажигания перспективных гелеобразных топлив и газовых гидратов с разным компонентным составом. Это крайне важно сделать до тестирования установок с целью оптимизации расходов на этапе пусконаладочных работ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для достижения цели диссертационных исследований и решения сформулированных задач разработан подход к изучению характеристик зажигания конденсированных веществ на примере газовых гидратов и гелеобразных топлив, базирующийся на совместном применении высокоскоростной видеорегистрации, оптических измерительных тепловых систем и численного моделирования при исследовании инициирования горения топлив за счет нагрева с доминированием конвективного, радиационного и кондуктивного теплообмена.
2. Разработанные методики и экспериментальные стенды позволили зарегистрировать и определить предельные условия зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив: минимальную температуру, необходимую для начала горения топлива, и времена задержки зажигания при схемах с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена, локального нагрева металлической частицей для газового гидрата и при радиационном нагреве для гелеобразного топлива. Минимальная температура зажигания газового гидрата при кондуктивном нагреве составляет 903 К, при радиационном нагреве – 943 К, при локальном нагреве металлической частицей – 1373 К. Минимальная температура зажигания гелеобразного топлива при нагреве в муфельной печи составляет 873 К.

3. Изученные экспериментально закономерности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования позволили сформулировать физические и математические модели зажигания газового гидрата и гелеобразного топлива для проведения исследований в условиях, типичных для энергетических приложений и двигателей различных установок.
4. Разработаны физические и математические модели зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив за счет нагрева с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена, отличающиеся от известных учетом полного комплекса взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования, которые позволили установить зависимости времени задержки зажигания от температуры нагрева в диапазоне, существенно превышающем допустимые в экспериментах и соответствующие перспективным технологиям энергогенерации.
5. Установлено, что с ростом температуры поверхности нагревателя от 973 до 1273 К времена задержки зажигания уменьшаются в 10 раз в условиях зажигания газовых гидратов за счет нагрева с доминированием кондуктивного теплообмена.
6. При изменении коэффициента теплоотдачи в диапазонах $\alpha=0-200$ Вт/(м²·К) происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов до 92 % при конвективном нагреве. При изменении степени черноты в диапазонах $\varepsilon=0,85-0,99$ времена задержки зажигания газовых гидратов отличаются до 88 % в условиях радиационного нагрева.
7. В условиях радиационного нагрева наблюдаются максимальные времена задержки зажигания гелеобразного топлива и составляют 2,366–4,690 с, при кондуктивном нагреве времена задержки зажигания –1,568–3,715 с при температуре источника нагрева 973–1273 К. Минимальные времена задержки зажигания соответствуют условиям конвективного нагрева и изменяются от 0,302 до 2,108 с при аналогичных температурах.
8. Объемные концентрации парогазовой смеси при варьировании температуры $T_h=973-1273$ К и коэффициента теплообмена $\alpha=0-200$ Вт/(м²·К) меняются в окрестности газового гидрата (0,5 мм) в диапазоне 30–90 %, в области решения задачи в диапазоне 10–90 %. Объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_h=973-1273$ К и $\varepsilon=0,85-0,99$ меняются вблизи источника нагрева (2 мм) в диапазоне 30–60 %, в области решения задачи в диапазоне 5–60 %.
9. Получены аппроксимационные выражения для зависимостей времени задержки зажигания от всех исследованных факторов, которые используются при определении взаимосвязей между основными и второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования горения гидратов и гелеобразного топлива.
10. Сформулированы рекомендации по использованию результатов выполненных исследований для развития техники и технологий, повышения пожаровзрывобезопасности энергетических производств, при подготовке студентов и магистрантов в вузах, а также кадров высшей квалификации в вузах и научно-исследовательских институтах.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Glushkov D. O. The gel fuel ignition at local conductive heating / D. O. Glushkov, A. G. Nigay, **O. S. Yashutina (Gaidukova)** // **International Journal of Heat and Mass Transfer**. – 2018. – V. 127, Part C. – P. 1203–1214.
2. Misyura S. Y. An experimental study of combustion of a methane hydrate layer using thermal imaging and particle tracking velocimetry methods / S. Y. Misyura, I. S. Voytkov, V. S. Morozov, A. Y. Manakov, **O. S. Yashutina (Gaidukova)**, A. V. Ildyakov // **Energies**. – 2018. – V. 11, Issue 12. – Article number 3518. – P. 1–19.
3. Glushkov D. O. Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, A. G. Nigay, **O. S. Yashutina (Gaidukova)** // **Journal of the Energy Institute**. – 2019. – V. 92, Issue 6. – P. 1944–1955.
4. Vershinina K. Y. Oil-filled cryogels: New approach for storage and utilization of liquid combustible wastes / K. Y. Vershinina, D. O. Glushkov, A. G. Nigay, V. A. Yanovsky, **O. S. Yashutina (Gaidukova)** // **Industrial and Engineering Chemistry Research**. – 2019. – Vol. 58, Issue 16. – P. 6830–6840.
5. Glushkov D. O. Effects of the initial gel fuel temperature on the ignition mechanism and characteristics of oil-filled cryogel droplets in the high-temperature oxidizer medium / D. O. Glushkov, A. G. Nigay, V. A. Yanovsky, **O. S. Yashutina (Gaidukova)** // **Energy and Fuels**. – 2019. – V. 33, Issue 11. – P. 11812–11820.
6. Glushkov D. O. Ignition mechanism and characteristics of gel fuels based on oil-free and oil-filled cryogels with fine coal particles / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, A. G. Nigay, V. A. Yanovsky, **O. S. Yashutina (Gaidukova)** // **Powder Technology**. – 2020. – V. 360. – P. 65–79.
7. Misyura S. Y. Gas hydrate combustion in five method of combustion organization / S. Y. Misyura, A. Y. Manakov, G. S. Nyashina, **O. S. Gaidukova**, V. S. Morozov, S. S. Skiba // **Entropy**. – 2020. – V. 22, Issue 7. – Article number 710.
8. Misyura S. Y. The influence of key parameters on combustion of double gas hydrate / S. Y. Misyura, A. Y. Manakov, G. S. Nyashina, V. S. Morozov, **O. S. Gaidukova**, S. S. Skiba, R. S. Volkov, I. S. Voytkov // **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. – 2020. – V. 80. – Article number 103396.
9. Glushkov D. O. Influence of heating intensity and size of gel fuel droplets on ignition characteristics / D. O. Glushkov, A. O. Pleshko, **O. S. Yashutina (Gaidukova)** // **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. – 2020. – V. 156. – Article number 119895.
10. Gaidukova O. S. Investigating regularities of gas hydrate ignition on a heated surface: Experiments and modelling / **O. S. Gaidukova**, S. Y. Misyura, P. A. Strizhak // **Combustion and Flame**. – 2021. – V. 228. – P. 78–88.
11. Gaidukova O. S. Critical conditions for the ignition of a gel fuel under different heating schemes / **O. S. Gaidukova**, P. A. Strizhak // **Energies**. – 2021. – V. 14. – Article number 7083.