

10 ISFS

Proceedings of the 10th INTERNATIONAL SEMINAR ON FLAME STRUCTURE



**Novosibirsk, Russia
October 9-13, 2023**

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS
Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS

Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS

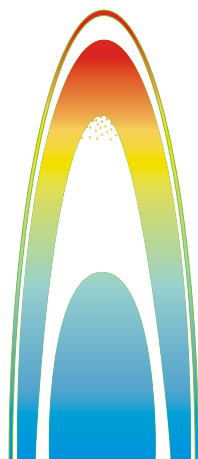
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

Novosibirsk State University

Russian Sections of the Combustion Institute

**Proceedings of the
10th INTERNATIONAL SEMINAR ON
FLAME STRUCTURE**

**Novosibirsk, Russia
October 9-13, 2023**



Novosibirsk

2023

ORGANIZING COMMITTEE

ORGANIZING COMMITTEE

Prof. Oleg P. Korobeinichev (chair)

Dr. Andrey A. Onischuk (co-chair)

MEMBERS OF ORGANIZING COMMITTEE

Academician Valentin N. Parmon,
Corr. Member of RAS Igor V. Lomonosov,
Dr. Vladimir M. Dulin,
Dr. Victor V. Kozlov,
Dr. Alexey A. Korzhavin,
Prof. Vladimir E. Zarko,
Prof. Anatoliy A. Vasil'ev,
Dr. Vadim A. Yakovlev,
Dr. Sergey S. Minaev

LOCAL ORGANIZING COMMITTEE

A.G. Shmakov (chair), A.M. Dmitriev, I.E. Gerasimov, L.M. Chikishev, S.A. Trubachev,
D.A. Knyazkov, V.M. Shvartsberg, K.N. Osipova, T.A. Bolshova, A.A. Paletsky,
O.G. Glotov.

SCIENTIFIC COMMITTEE

N. Liu (Chair, PRC), D.M. Gordienko (Russia), O.O. Tuzhikov (Russia), V.M. Fomin (Russia), S.M. Aldoshin (Russia), V.E. Zarko (Russia), S.V. Alekseenko (Russia), V.A. Arkhipov (Russia), G.V. Sakovich (Russia), V.V. Azatyan (Russia), V.A. Babuk (Russia), A.A. Berlin (Russia), S.V. Sysolyatin (Russia), A.V. Eremin (Russia), S.M. Frolov (Russia), S.N. Kopylov (Russia), A.M. Lipanov (Russia), A.N. Lukin (Russia), Z.A. Mansurov (Kazakhstan), D.M. Markovich (Russia), Yu.M. Milyokhin (Russia), A.S. Mukasyan (Russia), O.G. Penyazkov (Belarus), A.S. Rogachev (Russia), Yu.N. Shebeko (Russia), A.Yu. Shebeko (Russia), A.G. Shmakov (Russia), A.A. Paletsky (Russia), N.N. Smirnov (Russia), A.A. Vasil'ev (Russia), A.V. Vorozhtsov (Russia), E.A. Salgansky (Russia), S.E. Yakush (Russia), Y. Hu (PRC), A. Kumar (India), S.S. Minaev (Russia), I.R. Hasanov (Russia), G.V. Kuznetsov (Russia), A.B. Sivenkov (Russia), E.L. Loboda (Russia), S.L. Barbotko (Russia), P.A. Strizhak (Russia), D.O. Glushkov (Russia), S.M. Lomakin (Russia), V. Raghavan (India), V.N. Ayazov (Russia), A.I. Karpov (Russia), F. Dagaut (France), P-A. Glaude (France), G. Dayama (France), O.V. Sharypov (Russia).

ISBN 978-5-6050986-6-9

© ICKC SB RAS, 2023

Preface

The Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, together with the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, the Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, the Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, the Borekov Institute of Catalysis SB RAS and the Novosibirsk State University organized the 10th International Seminar on Flame Structure in Novosibirsk, held under the aegis of the Russian Section of the Combustion Institute. The Seminar is considered as continuation of 9 preceding workshops on flame structure: All-Union Workshop on Structure of Gaseous Flames, Novosibirsk, 1983; International Workshop on Structure of Gaseous Flames, Novosibirsk, 1986; Third International Seminar on Flame Structure, Alma-Ata, 1989; Fourth International Seminar on Flame Structure, Novosibirsk, 1992, Fifth International Seminar on Flame Structure, Novosibirsk, 2005, Sixth International Seminar on Flame Structure in Brussels, 2008, Seventh International Seminar on Flame Structure, Novosibirsk, 2011, Eight International Seminar on Flame Structure, Berlin, 2014, Ninth International Seminar on Flame Structure, Novosibirsk, 2017.

The objective of the Seminar is to provide an international forum for discussing the state-of-the-art achievements and perspectives in the experimental and computational study of the flame structure of both gaseous and condensed systems, the flammability limits and the applied aspects of combustion research, as well as to enhance international cooperation in these areas. The topics of the Seminar are: laminar and turbulent, premixed and diffusive flames of gaseous systems, flames of homogeneous and heterogeneous condensed systems, flame of polymers, composite materials, reduction of their combustibility, inhibition and suppression of flames and fires, electric-field assisted combustion and ion chemistry, chemical kinetics in combustion, self-propagating high temperature synthesis, catalysis of combustion, filtration combustion and microcombustion.

The 10th ISFS Organizing Committee has received over 90 excellent abstracts from Russia, China, France, Germany, Israel, Italy, India Kazakhstan, Sweden, and the United States, covering the entire domain of combustion from fundamental to technical aspects. The Scientific Program of 10th ISFS includes 16 plenary lectures, over 75 oral and poster presentations. We are grateful to all the authors who have contributed to the 10th ISFS.

We extend special thanks to the researchers from the laboratory of kinetics of combustion, the Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, who have made invaluable contribution to the preparation and organization of the Seminar. We are grateful to the sponsors of the Seminar: the Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, the Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, the Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, the Borekov Institute of Catalysis SB RAS, the Novosibirsk State University, LLC «ZIO-Energy», SIBALUX LLC, Joint Stock Company "Eberspächer Climate Control Systems RUS", Scientific Equipment Group of Companies. It was with their support that organization of the Seminar became possible.

Prof. Oleg Korobeinichev

Chairman of the 10th ISFS Organizing Committee

Acknowledgments:

The Organizing Committee is grateful to:

- Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
- The Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS
- The Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS
- The Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS
- The Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS
- LLC «ZIO-ENERGY»
- SIBALUX LLC
- Joint Stock Company "Eberspächer Climate Control Systems RUS"
- Scientific Equipment Group of Companies

for their financial support.



Contents

1. Abbasi M., Slavinskaya N., Development of a 4-Component Surrogate Model for Combustion of Gasoil, including investigation of PAH Formation	9
2. Бабук В.А., Куклин Д.И., Нарыжный С.Ю., Низяев А.А., Рецептурные факторы и закономерности горения пастообразных топлив.	39
3. Кискин А.Б., Зарко В.Е., Газификация парафина при высокоскоростном обдуве горячим воздухом.	55
4. Кожевин Д.Ф., Получение «коронного» пламени при горении горючих жидкостей.	64
5. Козлов В.В., Режимы горения микроструй водорода.	78
6. Козлов Я.В., Замашиков В.В., Коржавин А.А., Диффузионное горение жидкого топлива в закрытых объемах.	86
7. Копылов С.Н., Копылов П.С., Тетерин И.А., Экспериментально наблюдаемая двойная критичность при горении перемешанных газовых смесей.	99
8. Козлов Я.В., Коржавин А.А., Теплообмен при распространении пламени в пористой среде.	110
9. Kumar V., Prescilla P.T and Kumar A., Gupta A., Sharma P., Experimental study of flame spread over multiple thin fuel configurations.	125
10. Арбузов В.А., Арбузов Е.В., Дубнищев Ю.Н., Золотухина О.С., Леманов В.В., Лукашов В.В., Тупикин А.В., Шаров К.А., Исследование электрохимических характеристик диффузионного пламени CH_4/H_2	135
11. Lukin A. and Gülseren O., Enhanced energy release in nanoenergetic materials through self-synchronized collective atomic vibrations in low-dimensional nanocarbon transition interfaces.	144
12. Манжос Е.В., Коржавин А.А., Инициирование волны фильтрационного горения газа открытым пламенем.	163
13. Пономарев А.А., Мулляджанов Р.И., Дулин В.М., Численное исследование структуры пламени газовой смеси и газокапельной взвеси при одинаковой скорости распространения пламени в богатых режимах.	173
14. Wang H., Wang G., Haidn O., Slavinskaya N., Abbasi M., Development of a Genetic Algorithm Tool for the Optimization of Chemical Kinetic Model for the Methanol Oxidation.	179
15. Толстогузов Р.В., Лавронов К.Д., Шараборин Д.К., Дулин В.М., Экспериментальное исследование влияния слабого	

постоянного электрического поля на распределение температуры в пламени Бунзена. 185
16. Fu X., Wen H., Xie Q. and Wang B., Research on Characteristics of Thermoacoustic Instabilities in Air-Methane-Ammonia Premixed Swirl-Stabilized Combustors. 197
17. Шебеко А.Ю., Шебеко Ю.Н., Зубань А.В., Голов Н.В., Исследование горения околостехиометрических смесей горючее – окислительная среда – фторированный углеводород в замкнутом сосуде при различных содержаниях кислорода. 214
18. Cheng J., Cao J., Ye Y., Shen R., Microwave-controlled ignition, combustion and associated characteristics of ADN-based energetic ionic liquid propellant. 227
19. Yu X., Gao H., Yu H. and Shen R., Permeate combustion of 3D printed polymer grain for hybrid rocket engine. 237
20. Шкода О.А., Лапшин О.В., Пахнутова Н.В., Зелепугин А.С., Изучение эволюции порошковой смеси титана и никеля после механической активации. 245
21. Шкода О.А., Лапшин О.В., Пахнутова Н.В., Зелепугин А.С., Экспериментальное исследование закономерностей св-синтеза никелида титана из предварительно механоактивированной порошковой смеси. 250
22. Zang X., Wang H., Wu F., Pan X., Hua M., Jiang J., Shen R., Effect of temperatures on flame propagation of diethyl ether spray explosion. 257
23. Сладная Д.А., Хребтов М.Ю., Мулляджанов Р.И., Дулин В.М., Численное исследование структуры ламинарного предварительно перемешанного метановоздушного пламени, направленного на плоскую охлажденную преграду. 285

Development of a 4-Component Surrogate Model for Combustion of Gasoil, including investigation of PAH Formation

Mehdi Abbasi ^{a,*}

Nadezda Slavinskaya ^b

^a *University of Tehran, College of Engineering, Mechanical Eng. Department, North Kargar St., Tehran, I.R. Iran.*

^b *Gesellschaft für Anlagen-und Reaktorsicherheit gGmbH, 85748 Garching b. München, Germany.*

*e-mail: mehdi.abbasi67@ut.ac.ir

Abstract— The Gasoil (also known as Diesel) fuel is widely used in the power plant industry worldwide, particularly in the gas turbine system. Due its importance, the specific focus of this research is on development of a Surrogate Model for Gasoil. Despite its particular importance, the number of existing multi-component surrogate models, remained limited. The development of surrogate model follows through an iterative trial-error style procedure, which start from a basis reference model and an initial input formula, continues with several correction steps in input formula and kinetic model, and eventually stops after converging on the final composition. To this aim, three surrogate formulas with four components including: n-dodecane, iso-octane, toluene and cyclohexane with various fractions were introduced. The selection of hydrocarbon classes was based on the average composition of standard conventional diesel blends and the modeling capacities of the reference model. The simulation results compared with the experimental data, namely: ignition delay time (IDT) and laminar flame speed (LFS) in different operational conditions. Specific attention has been paid to low temperature ignition and ability of the model in prediction of specific features, such as Negative Temperature Coefficients (NTC), and the early ignition. In addition, the effective paths towards the formation of poly-aromatic hydrocarbons (PAHs) in different operational conditions are investigated. This let us to conclude that, in lower temperatures the formation of the PAHs is mainly controlled by cascading dehydrogenations of cyclohexane, meanwhile in higher temperatures it is dominated by C₀-C₃ reactions.

Keywords: Gasoil Combustion, Diesel Surrogate Model, Model Uncertainties, PAH Formation

Abbreviations and notation: DCN, Derived Cetane Number, IDT, Ignition Delay Time; LFS, Laminar Flame Speed; PAH, Poly-Aromatic Hydrocarbons; NTC, Negative Temperature Coefficients; SRG, Surrogate Fuel; ST, Shock-tube; RCM, Rapid Compression Machine; Spc, Species Concentration Profiles; CF, Counter Flow Reactor; DFS, Diesel Fuel Surrogate; JFS, Jet Fuel Surrogate; DSM, Developed Surrogate Model; ROPAD, Rate of Production Analysis; ULSD, Ultra Low Sulfur Diesel; PME, Palm Methyl Esters; JP-8, Jet Propellant No.8; F-76, primary naval fuel, HRD-76, Algae-based diesel fuel; FD9A, FACE Diesel No.9; Stage V-VI, European Stage V-VI Non-Road Emission Standards; NIOC, National Iranian Oil Company; CHX, Cyclohexane; A1, Benzene; BAPYR, Benzo(a)Pyrene.

INTRODUCTION

Among the conventional fuels used in the gas turbine, and combined cycles, beside the natural gas, gasoil (diesel) fuel has a great importance. This is mainly due to the several factors such as, high heating value and the reactive character of the fuels, the synthetic procedure of the production, the final market price and ease of access worldwide compared with other energy carriers, which make diesel an attractive choice. Besides that, diesel is more preferred over the other liquid fuels, due to its lower contamination and corrosion level, and therefore, less maintenance costs [1]. It is not to mention that, most of the worldwide famous brands of turbines, such as the Siemens SGT-Heavy Duty series, are particularly designed with the ability to combust conventional gasoil (diesel) and bio-diesel fuels, besides the natural gas [2].

So far, many researches have been done in order to increase the efficiency and decrease the pollution caused by this fuel. However, diesel generators still need extensive studies to increase efficiency and further reduce emissions to reach their ideal limit. To this purpose, controlling and optimizing the combustion process occurring in the power generator unit, both in macro- and microscale are of the special importance. The microscale optimization is more dealing with the chemistry and kinetics of combustion, which now adays requires development of a well-established kinetic model.

Conventional fuels, such as diesel and jet blends are usually composed of hundreds of different hydrocarbons, each producing different intermediate species during the combustion. A modeling concept, known as the Surrogate Model, are commonly used in the past decade, in order to model different blends. Despite of their conceptual simplicity, the surrogate modeling has many hidden aspects, which increases the complexity and therefore the final model uncertainties. The first challenge in this way is that the conventional diesel blends have different compositions, and therefore thermo-chemical properties. Therefore, setting the desired target fuel properties would be the first step. There are several worldwide famous diesel blends, such as ULSD No.2 and Stage V-VII blends, with known thermo-chemical properties and hydrocarbon distribution, but also there are some gasoil mixtures which might still need to go through fuel standardization and experimental characterization procedure.

The next challenge is in regard with setting the proper and adequate number of hydrocarbon classes of the surrogate formula, and their corresponding mixture fraction, which should reflect the physical, as well as the chemical properties of the real fuel. Nevertheless, the selection of the components, and their fractions should consider the modeling capacities and limitations as well. The next issue applies to the up-to-now established diesel surrogate models, where despite of the widely industrial usage of the fuel, the number of the surrogate models are still limited. Besides that, there is a matter of discrepancies and uncertainties between the outcomes of the models, as well as the model validation procedures. which will be objectively discussed in following sections. This became the main motivation of this research to introduce a surrogate model with input composition for gasoil (diesel) fuel, based on an extensive investigation and consideration of theoretical and experimental data in literatures.

Summary of the published diesel surrogates models

In early studies, n-heptane C_7H_{16} was often considered as average surrogate

composition for diesel [3]. This selection was mainly due to their close cetane number from one side, and the ease of implementation of n-heptane reaction mechanism in CFD simulations by the other side. However, the mechanism of n-heptane cannot accurately describe the combustion process of all the hydrocarbon groups present in the actual composition of diesel, namely: alkanes, cycloalkanes and aromatics, which in return led to significant uncertainty in prediction of heat release [4, 5, 6, 7]. Additionally, the pollutants, resulting by n-heptane combustion procedure is fundamentally different from diesel, particularly in the case of soot formation and its precursors, which is very important in the case of studying diesel combustion [8]. These issues were addressed later by introducing bi- and later multi-components surrogate formulas. According to Pitz and Mueller [9] a surrogate composition of different fuel blends must include the necessary hydrocarbon classes namely: *n-alkanes*, *iso-alkanes*, *cyclo-alkane*, and *aromatics*, in order to be able to deliver a consistent results. Therefore, several studies have been conducted focusing on multi-components (3-5 components) surrogate modeling in recent years. Most of these studies mainly deals with experimental works [10-16] while, only a few of them were engaged with development of surrogate models. Table 1 summarizes them, alongside with the input formula, general information about their kinetic model and the mean of validation. It is observed that, most of the listed models contain reduced kinetic reaction mechanisms, which might be well suited for CFD studies of engine combustion for instance, but the usual question in these cases is about the model uncertainty. It is usual in the case of strongly reduced models that, the response of the models are only well consistent with their selected target data, and they might deviate strongly form experimental datasets.

Table 1. A review over the main published surrogate models for diesel blends in literature.

Reference	Surrogate Formula	Kinetic Mechanism	Validation Medium
Naik et al. 2010 [17]	4 components TDCN/ DCN/ HMN/ AMN	DM: 3800/ 15000 (sp/ react) RM: 436 species	JSR (SpC) [10]
Ra & Reitz 2010 [18]	4 components TDCN/ TLN/ CHX/ HPN	RM: MultiChem	ST (IDT) [19] Engine Exp. [20]
Chang et al. 2015 [54]	4 components DCN/ IOCT/ MCHX/ TLN	RM: 70/ 220 (sp/ react)	ST (IDT) [22, 23] JSR (SpC) [10, 16] CF (LFS) [24]
Yu et al. 2018 [25]	5 components DDN/ HMN/ IOCT/ TLN/ DCL	RM: 74/ 189 (sp/ react)	ST (IDT) [26, 27] JSR (SpC) [10] CF (LFS) [24]
Bai et al. 2020 [28]	3 components HXN/ HMN/ AMN	RM: 74/ 189 (sp/ react)	RCM (IDT) [34, 35, 41] ST (IDT) [26, 32, 33] JSR (SpC) [10, 16] CF (LFS) [24, 34]

TDCN: n-Tetradecane; **DCN:** n-Decane; **HMN:** Hepta-methyl-nonane; **AMN:** Methyl-naphthalene; **HPN:** n-Heptane; **TLN:** Toluene; **CHX:** cyclohexane; **IOCT:** iso-Octane; **MCHX:** Mehthy-cyclohexane; **DDN:** Dodecane; **DCL:** Decalin; **HXN:** n-Hexadecane, n-Cetane; (iso-cetane);
RM: Reduced Mechanism; **DM:** Detailed Mechanism;
JSR: Jet-Stirred Reactor; **ST:** Shock-Tube; **RCM:** Rapid Compression Machine; **CF:** Counter-Flow Reactor;
IDT: Ignition Delay Time; **SpC:** Species Concentration; **LFS:** Laminar Flame Speed;

Moreover, the published models, even the recent ones, were not enhanced with the newly published sub-mechanisms, such as naphthenes, C₀-C₃ chemistry, and PAH sub-models, which are undeniably important to have a precise prediction of ignition behavior, flame specifications, and formation of PAHs as the main precursors for soot. Although many of mentioned models proposed an aromatic component in their surrogate formula, the matter of PAH formation is rarely neither experimentally nor theoretically studied.

Due to the depicted perspective, the main motivation for this research is to develop a multi-component surrogate model for gasoil (diesel) based on a semi-detailed kinetic model with low- and high temperature oxidation features, associated with a surrogate formula, composed by the essential hydrocarbon classes, i.e.: n- and iso-paraffins, naphthenes, and aromatics. As already mentioned, the model benefits from the updated sub-models for C₀-C₃, cycloalkanes, and PAH chemistries, which provide us with higher modeling capacities.

DEVELOPMENT OF SURROGATE MODEL

Development of Kinetic Model

The main point in fuel modeling is the ability to reproduce the chemical and physical properties of the real blends. This is done through several iterative loops in the proposed "Surrogate Optimization Loop (SOL)" [35]. Fig. 1 explains the principle of this concept. The beginning loop consists of several steps:

The first step is about the determination of an Input Formula of Surrogate (IFS) [36]. This proceeds through setting an initial surrogate composition. The next step is about to generate the reaction mechanism. Due to the skeletal structure of the surrogate model, the construction of the reaction model proceeds through addition of each corresponding sub-

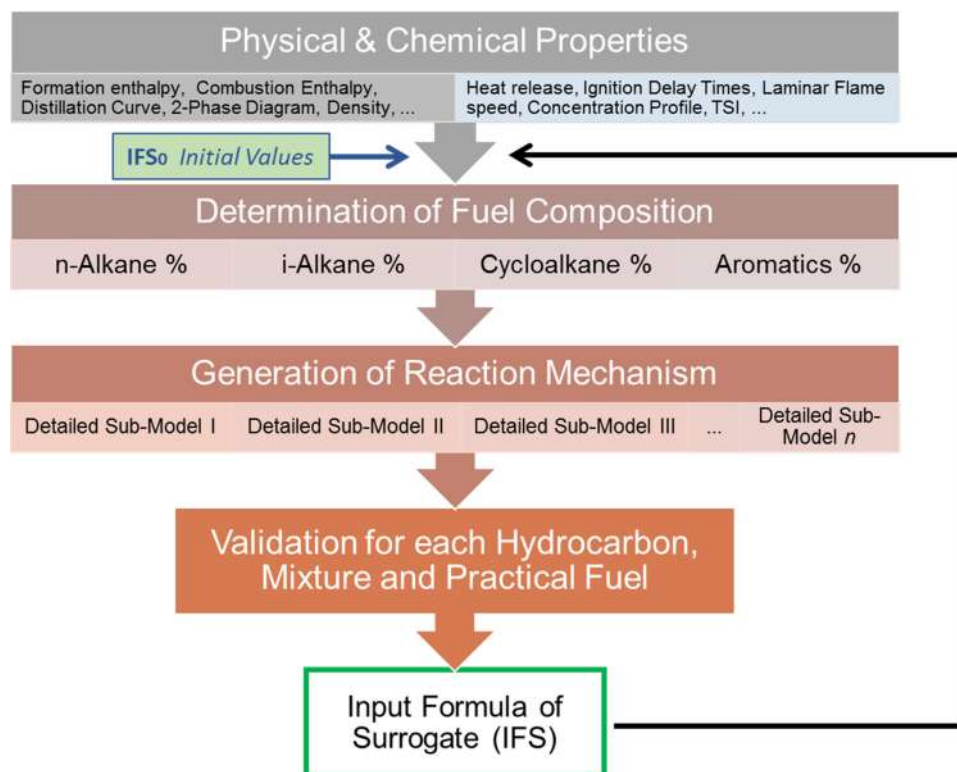


Fig. 1. The principle scheme for design of the practical fuel reaction model [37].

model. At this stage, minor modification and simplifications might be required. It should be noted that, each corresponding sub-model are previously well studied and they deliver a consistent performance versus related experimental data. At the final stage, the target chemical properties of the real fuel, including the target IDT, LFS and SpC data are simulated. The simulation results are compared with experimental values. If the convergence criteria, i.e. desirable discrepancies between simulation results and target properties are achieved, the iterative process breaks out here. Otherwise, it enters the correction loops, which may begin with changing the model parameters, and the input composition.

From what explained, this procedure is a time-consuming trial-error method with certain risks of interruption; for example, a common risk factor would be in regards with reaction mechanism development. Depending on the type of the selected hydrocarbons for input formula, the model development, both in the case of the intermediates and reactions, may face certain complexities, such as the lack of adequate and reliable kinetic data in the literature. This requires then extra effort to investigate and try different oxidation scenarios. This can occur specifically in the case of large molecules, branched and cyclic hydrocarbons, which are normally less investigated. In order to secure such risk, a reference model is implemented in order to accelerate the overall modeling procedure. It is clear that, the selected fuel suppose to have analogic with the target fuel, i.e. diesel, so that the reference surrogate model requires minor changes. Due to the observations, the JP-8 jet fuel (Jet Propellant) which was previously used in military jet engines, has become more popular in diesel generators and ground vehicles during the recent decade [38]. The reason for this substitution can be found in the similar composition of hydrocarbon groups, and their close auto ignition (cetane number) and soot emission indexes (Table 2).

Table 2. Properties comparison between the jet fuel JP-8 and Diesel fuel US-2 blends.

Properties	JP-8	Diesel US#2
DCN	50.1 [41]	50.4 [42]
H/C ratio	1.93 [41]	1.87 [42]
Lower Heating Value LHV (MJ/kg)	43.3 [41]	42.97 [42]
Molecular Weight (g/mol)	160.9 [41]	194 [43]
Threshold Soot Index (TSI)	22.96 [41]	28 [44]

Based on this assumption, the Jet Fuel Surrogate (JFS) model can be also assumed as the reference model for the Diesel Fuel Surrogate (DFS). To this aim, the JFS model developed by Slavinskaya et al. [39, 40] is considered as the reference model, which showed an eminent performance over wide range of experimental data. As already mentioned, the update sub-model of C₀-C₃ chemistry [45] and the PAH sub-mechanism species up to the size of 5 aromatic rings [46, 47] are substituted in this model. In addition, since the cycloalkanes (naphthenes) are normally one of the main hydrocarbon components of DFS, it is important to have a reliable sub-model for this component. In addition, another aspect of cycloalkanes is their significant influence on overall ignition behavior, as well the prediction of PAHs formation [48, 36].

Finally yet importantly, the required the thermochemical and transport properties for

species and intermediates are mostly taken from literature data. For species with inadequate or uncertain data, these properties were determined with semi-empirical rules. Detail information about the tools and the implemented methods are available in [48, 36]. The final data for surrogate model of this research are available in Supplement1-3.

Surrogate Composition

As briefly mentioned, the conventional fuels such as kerosene, gasoline, diesel, and some other biofuels, are complex mixtures of several types of hydrocarbons. The primarily classes of the hydrocarbon groups include paraffins, naphthenes (cycloparaffins), and aromatics. Table 3 summarizes the hydrocarbons used in different chemical models for diesel blends [49].

Table 3. Hydrocarbon groups used in the surrogate fuel models of Diesel.

Type of fuel	Primary reference fuel components	
Diesel	ethyl-/ propyl-/ butylcyclohexane	n-decane
	ethyl-/ propyl-/ butylbenzene	n-dodecane
	toluene	tetradecane
	Methylcyclohexane	n-decylbenzene
	n-heptane	iso- cetane

A successful surrogate model should reflect the physical, as well as the chemical properties of the target blends, particularly the ignition and flame structural aspects. Physical properties, such as thermal conductivity, heating values, density, viscosity and critical properties of the fuel also correlate with chemical targets, since they are the prerequisites for them. In addition, there are certain chemical criteria, which should be considered for surrogate mixtures such as C/H ratio, molecular weight and molecular size.

Different fuel blends, depending on the origin and production procedure, have different properties from each other. Tables 4, 5 provide a comparison between the properties of various well-known diesel (Gasoil) blends, including their cetane number and component fractions. As can be seen, despite of the similarities in physical properties, such as viscosity and density, in the case of chemical composition, cetane number, and sulfur content, they vary strongly from each other. Therefore, in order to keep the final surrogate mixture consistent with all mentioned blends, it is tried to keep the target properties balanced between these values.

Table 4. Comparison of cetane number and compositions of different diesel blends [50].

Property/Composition	F-76 [26]	HRD-76 [26]	ULSD#2 [29]	FD9A [29]	Stage-V [17]	Stage-VI [17]
DCN	48.8	78.5	43.7	44.2	54.9	52.8
Saturates (weight%)	79	99	69.85	62.6	83.8	84.2
n –Alkanes	54	48	16.38	10.26	49.2	40.4
Iso-Alkanes	19	51	18.44	23.4	-	-
Cycloalkanes	6	~0	35.3	28.94	34.6	43.8
Aromatics (weight%)	16	~0	30.05	36.43	16.2	15.8

DCN: Derived Cetane Number, by ASTM D6890; **F-76:** primary naval fuel, also known as Fuel, Naval Distillate; **HRD-76:** Algae-based diesel fuel; **ULSD#2:** Ultra-low-sulfur diesel; **FD9A:** FACE Diesel #9; **Stage V-VI :** European Stage V-Vi Non-Road Emission Standars

Table 5. Comparison of certain physical and chemical properties for different diesel blends.

Property	F-76 [26]	HRD-76 [26]	Stage-V [55, 50]	Euro-V [55]	ULSD-2 [54]	Gazprom Neft-EN590 [53]	NIOC [52]
Density 15 °C (Kg/m ³)	855	776	830	845	861.8	820-845	820-860
Flash Point (°C)	72	78	55	55	56	55	54
Viscosity 40 °C (mm ² /s)	2.8	2.8	3.0-8.0	2.0-4.5	2.0-4.5	2.0-4.5	2.0-5.5
Sulfur (ppm)	1000	<1000	10	10	10	10	10 ⁴ max
Carbon Residue (Mass %)	0.18	0.04	-	-	0.3	0.3	0.1
Cetane Index (min)	44	78	52.8	-	46	40	49

F-76: HRD-76: Stage V: EUROPEAN STAGE V NON-ROAD EMISSION STANDARDS; **ULSD-2:** Ultra Low Sulfur Diesel No.2; **NIOC:** National Iranian Oil Company

Regarding the selected hydrocarbon groups by various surrogate models (see Table 1), most of them introduced 4-component surrogates, including all necessary hydrocarbon classes. Among them tetra-decane with a large C₁₄ chain s as n-alkane, hepta-methyl nonane (or isoacetane) C₁₆H₃₄ as iso-alkanes, methyl-naphthalene with two benzene rings as aromatic content, and cyclohexane as naphthene component were the mostly used components.

With the exception of cyclohexane, the rest of them have a complex structure and large molecular size. These selections might be helpful in order to meet the general formula of real diesel blends, but increase the kinetic model uncertainty significantly. Besides that, due to the mentioned complexity, some of these species are neither experimentally nor theoretically well studied, which arises the interruption risk, mentioned in previous section. Therefore, the modeling capacities should be noticed while setting the surrogate formulas.

Based on what already explained, three surrogate formulas are introduced, Table 6. These mixtures were so adjusted to meet the target thermos chemical criteria, however with different component fractions. As it is seen, SRG2 has the highest fraction of n-paraffins and at the same time lowest share of aromatic and naphthenes. On the other side is SRG3, which owns higher percentage of benzene and cyclohexane, and simultaneously the lower amount of n- and iso- alkanes. SRG1 is set between these two, however more closed to SRG2. The logic behind of such adjustment is to investigate and compare these three scenarios with each other and with the real blends in the case of auto-ignition features and flame data.

Table 6. Three introduced surrogate formulas for diesel in this research and their compositions

Diesel Surrogate	Mole Fraction (%)			
	C ₇ H ₈	cyC ₆ H ₁₂	C ₁₂ H ₂₆	iC ₈ H ₁₈
SRG1	15	20	50	15
SRG2	10	15	60	15
SRG3	20	30	45	5

Table 7. Experimental data used for model validation.

Reference	Experiment and Reactors		
	ST	RCM	CF
Haylett et al. 2009 [32]	IDT DF/ 21% O ₂ / Ar P=5-7 bar, ϕ = 0.3-0.7 T=900-1300 K		
Gowdagiri et al. 2014 [26]	IDT DF/ Air p=10, 20 bar, ϕ = 0.5, 1 T=700-1250 K		
Kukkadapu et al. 2016 [29]		IDT DF/ Air dilution in N ₂ p=10, 15, 20 bar, ϕ = 0.5-1 T=670-950 K	
Yu et al. 2018 [31]		IDT DF/ Air dilution in N ₂ p=10, 15, 20 bar, ϕ = 0.37-1 T=700-900 K	
Yu et al. 2019 [56]		IDT DF/ Air dilution in N ₂ p=10, 15, 20 bar, ϕ = 0.37-1.25 T=700-900 K	
Wang et al. 2019 [33]	IDT DF/ Air dilution in N ₂ p=6, 10, 20 bar, ϕ = 0.5-1 T=900-1400 K		
Chong et al. 2011 [34]			LFS DF (ULSD-2,PME) / Air ϕ = 0.75-1.5, p ₀ = 1 atm, T _u =470 K

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental Data Used for Model Validation

The performance of the developed surrogate model DSM alongside with the SRG1-SRG3 formulas are evaluated by simulation of IDT experiment in T= 670-1400 K, ϕ =0.3-1.25, and p=5-20 bar from ST and RCM, and LFS measurements T_u=470 K, ϕ = 0.75-1.5, in atmospheric pressure, see Table 7. It is tried to cover almost all of the experiments, formerly used by other published surrogate models (Table 1). This clear to see that, despite of relatively extensive experimental studies on auto-ignition, the flame specification data for diesel, particularly regarding PAH formation is very limited.

All data sets of above mentioned experimental data were simulated with the aid of ANSYS CHEMKIN-PRO V.2017 [57] using the Calorimetric Bomb Reactor in constant volume and ideal condition of zero heat loss for IDT, and premixed flame reactor for LFS data. In the following a benchmark selection of the simulations are presented, which are representative for all operational conditions.

Simulation Results of Ignition Delay Time Data

There are two different regimes of temperature are recognizable for IDT data namely: low- and high temperature ranges, which refers to two different oxidation reaction schemes in these temperature ranges.

Fig. 2 illustrates the simulation data versus the measurement data from ST apparatus [32, 33] T=900-1400 K, at of p=5-7, 20 bar. The model responses are in excellent accordance

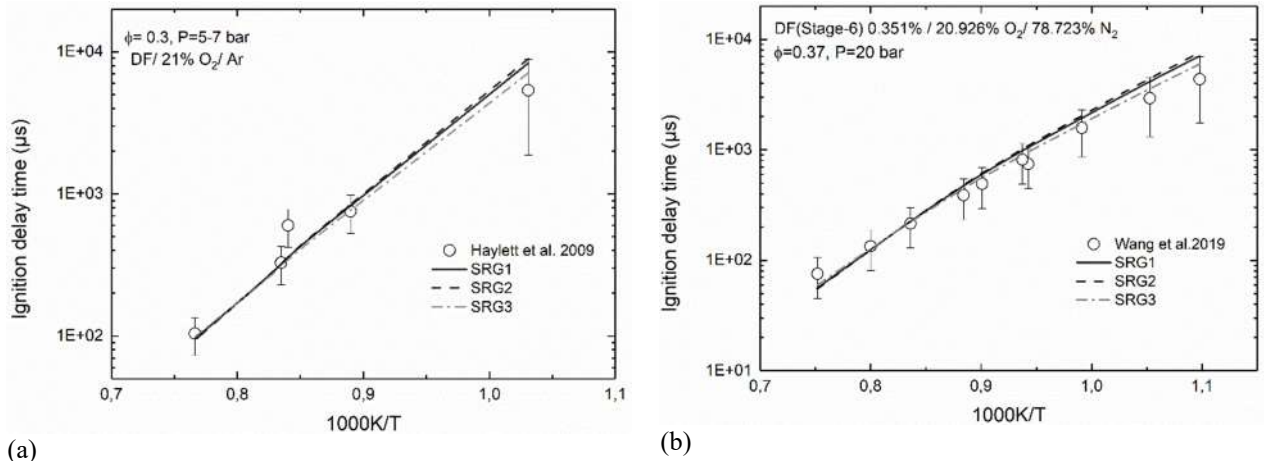


Fig. 2. IDT experimental data from ST measurements versus the simulation results with DSM and SRG1 (black solid line), SRG2 (black dash line), SRG3 (gray dash-dot) in: a) DF-2/ 21%O₂/Ar p=5-7 bar, $\phi=0.3$ [32] , b) DF/ Air p=20 bar, $\phi=0.37$ [33]

with experimental data within the determined uncertainty intervals. All three DSFs have resulted in similar way, however compared to SRG1, SRG2, the SRG3 (with higher aromatic and naphthene content) shows a negligible difference in lower temperatures ($1000/T > 1$).

Fig. 3 shows the ignition behavior of DF/ air mixture, diluted in N₂, at stoichiometric ratio $\phi=1.0$ in p=6, 10 bar. Similar to previous datasets, the output of the model is consistent with measured values in both lower and higher pressures. Similar explanation for three SRG mixtures could be repeated here. The successful performance over high temperature IDT is an evidence for high accuracy of the implemented H-Abstraction and cascading dehydrogenation schemes in the model for all four components of DFS, where for CHX sub-model these pathways continues until appearance of A1 (Benzene) [48].

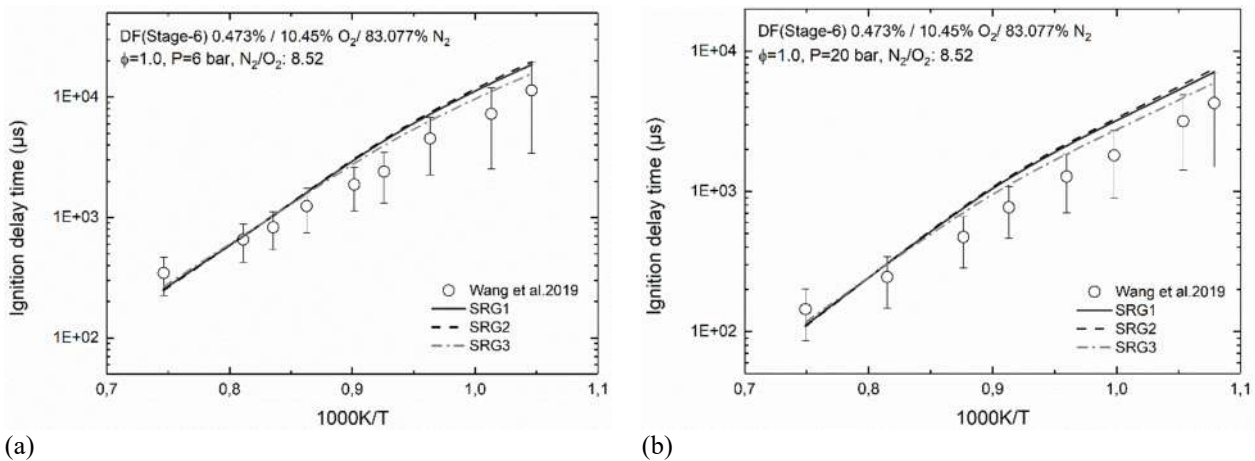


Fig. 3. IDT experimental data from ST measurements [33] versus the simulation results with DSM and SRG1 (black solid line), SRG2 (black dash line), SRG3 (gray dash-dot) for DF/Air diluted mixture, in stoichiometric ratio $\phi=1.0$ and : a) p= 6 bar, b) p=20 bar

Fig. 4 presents the simulation of low temperature IDT data from RCM experiment [29], in lean (Fig. 4 a,b) and stoichiometric (Fig 4 c,d) conditions, for p=10, 15, 20 bar. There were two different diesel blends tested here, where differences among their IDT data are noticed. A clear NTC region is discovered by the model, which matches the trend of IDT data of the literature. The simulated results show a consistent prediction in the case of point-to-point precision with experimental data. However, the predictions provided by SRG1 and SRG2 have more pronounced NTC region than SRG3, where lower ignition time is shown.

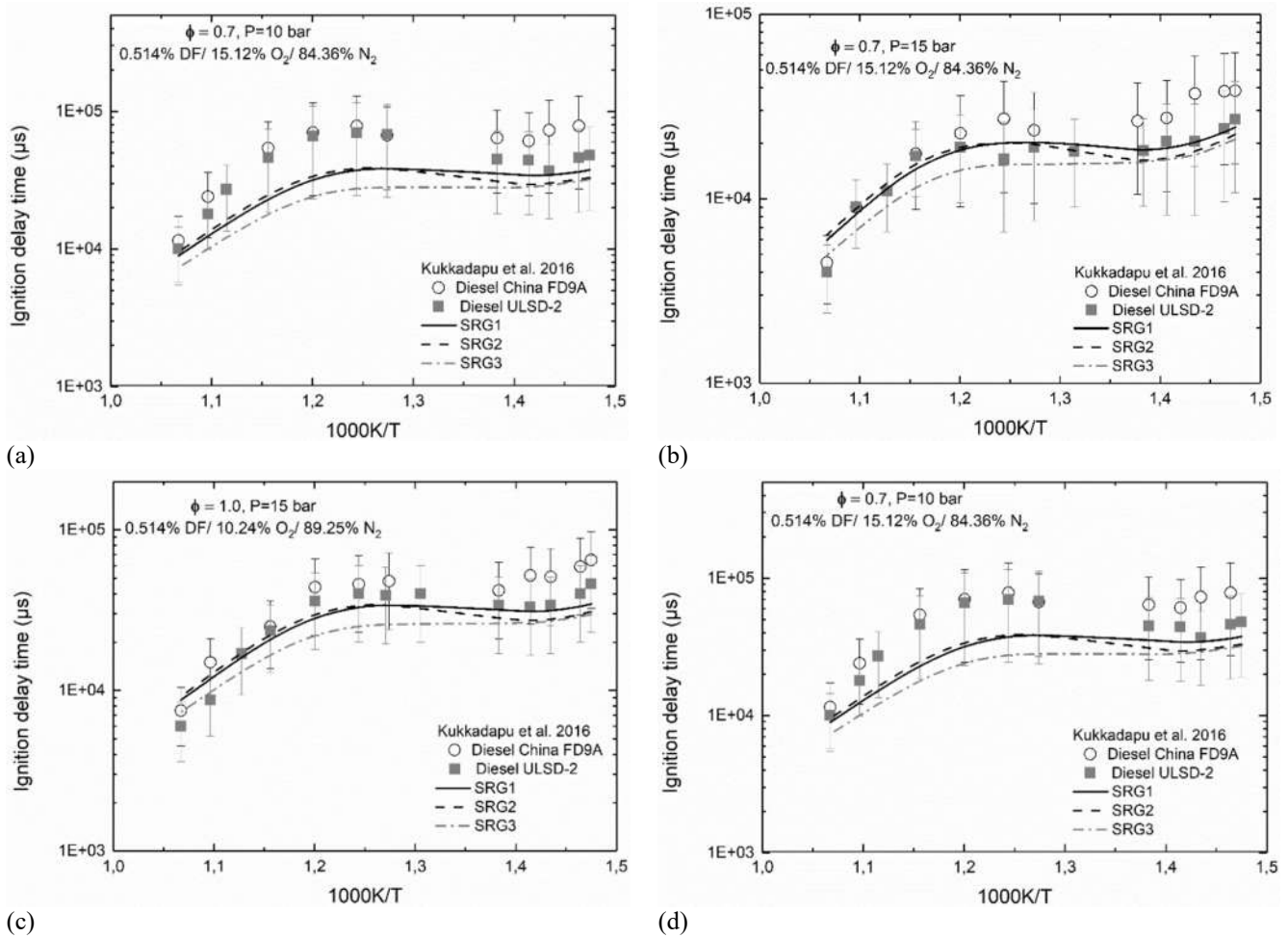


Fig. 4. IDT experimental data from RCM measurements [29] for diluted DF (FD9A and ULSD-2)/ air versus the simulation results with DSM and SRG1 (black solid line), SRG2 (black dash line), SRG3 (gray dash-dot), at $\phi=0.7$: a) $\phi=0.7$, $p=10$ bar , b) $\phi=0.7$, $p=15$ bar , c) $\phi=1.0$, $p=15$ bar , d) $\phi=1.0$, $p=20$ bar.

This is explained by the composition difference between them, and the lower content of paraffin, as well as higher aromatic and naphthene in SRG3, see Table 6. According to [36, 48] cyclohexane has a region of gradual change RGC in reactivity instead a wave-shape NTC region.

Fig. 5 shows the corresponding OH concentration profiles over residence time of the temperature point of Fig 4b (RCM experiment [29]) at $\phi=0.7$, $p=15$ bar, which includes 14 simulation points: $T=678-833$ K. The final ignition time is recognizable, by the sharp increase of OH concentration at the end of each run. The NTC region can be also observed from run#5, $T=723$ K, until run#9, $T=804$ K, where despite of the temperature rise, the IDT increases.

Another low temperature phenomenon observed in Fig. 5 is primary (early) ignition, occurring before the final ignition, which is associated with a local peak temperature, pressure and OH concentration. This is known as one of the features of diesel blends in low temperature zones, which is also well discovered by the surrogate model. The primary (also early) ignition can be seen here on the diagram from the first run point run#1 ($T=678$ K) until run point#10 ($T=833$ K). By increase in initial temperature, the possibility of formation of primary ignition sinks down.

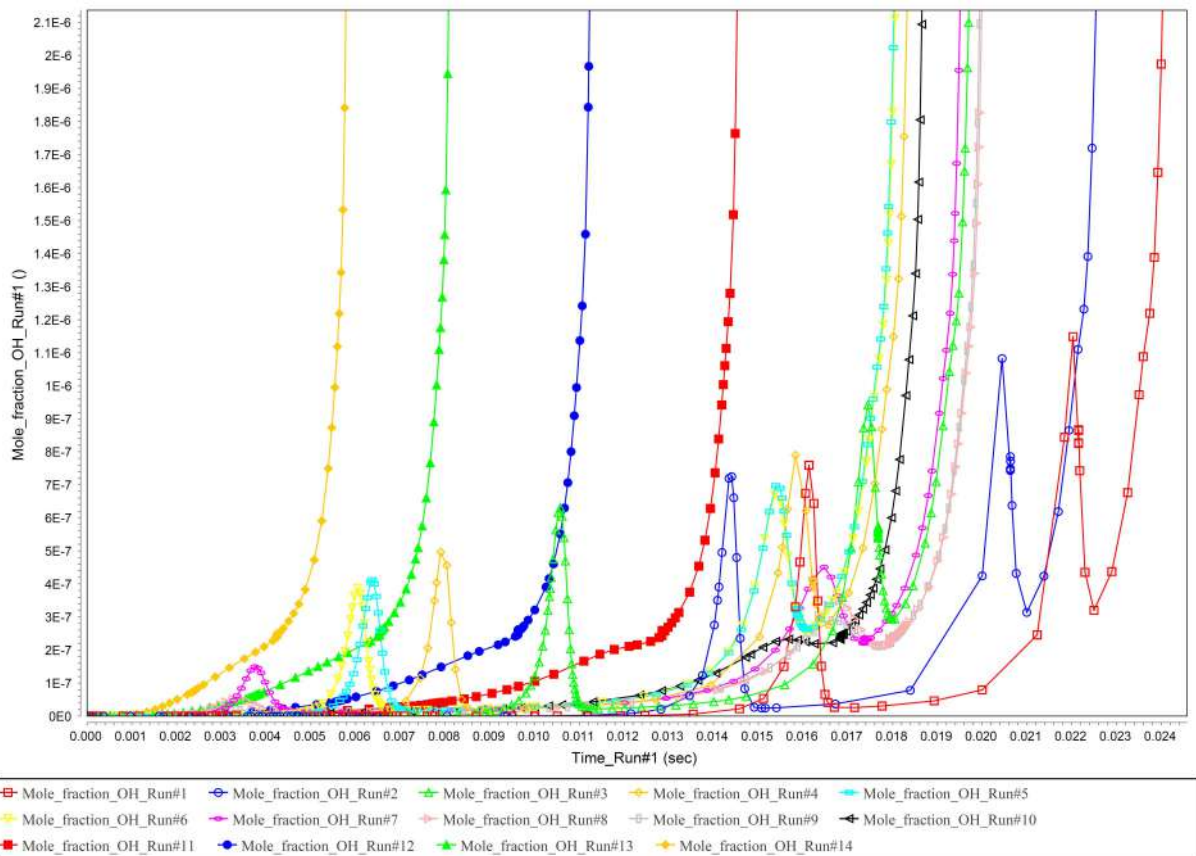
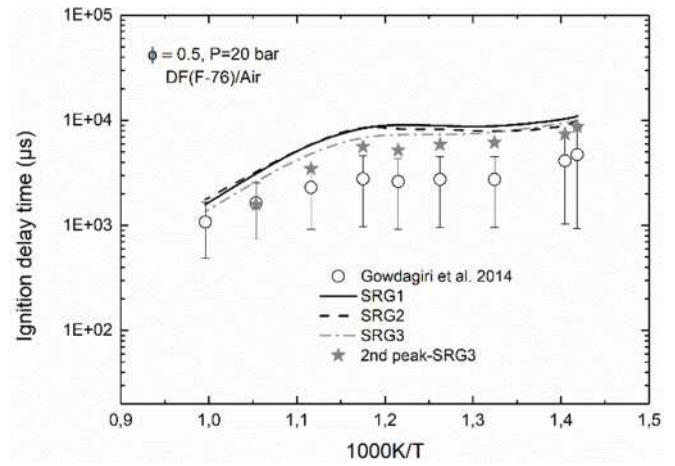
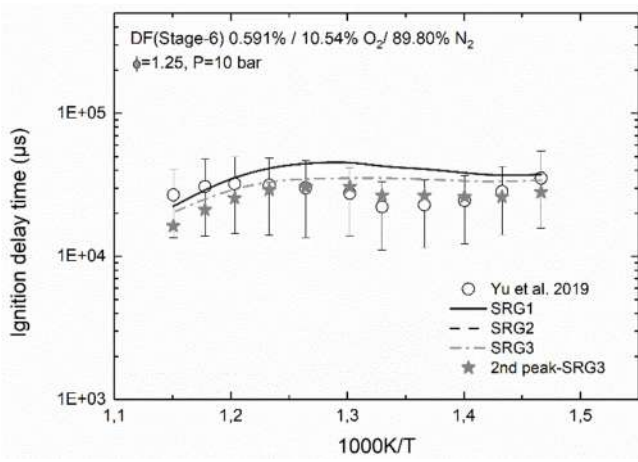


Fig. 5. Simulated OH concentration profiles of IDT experimental data [29] at $\phi=0.7$, $p=15$ bar, $T=678-833$ K, (14 points of Fig. 4b) with the developed DSM and SRG1.

For certain run points: run#1-run#8 ($T=678-785$ K), there are even two local peaks before the final ignition time, where the first one marks the so called cool flame phenomena. This is a very important concept regarding the experimental measurement of IDT, which can be highly affected; particularly in RCMs, where the apparatus has normally smaller physical dimensions compared to ST. Once discussing the experiment uncertainties, we should bear in mind that, the RCM data, due to the several non-linear phenomenon occurring in the machine are normally associated with very high uncertainty level [58, 48], since they affect the homogeneity of the fuel-oxidizer mixture and create a condition, where primary ignition time is mistaken instead the final one.

Fig. 6a shows the simulation results of RCM data of Yu et al., 2019 [30, 56] at lightly fuel rich mixture of Stage-6 and air (diluted in N_2). As it is seen in this case, as well as other sample point from [30], the simulations with SRG1, SRG2 deliver stronger NTC effects than the experiments. In the case of the IDT values they are slightly over estimated, except for SRG3, which is in general more reactive than other two, and it is in a better accordance with the measured values.

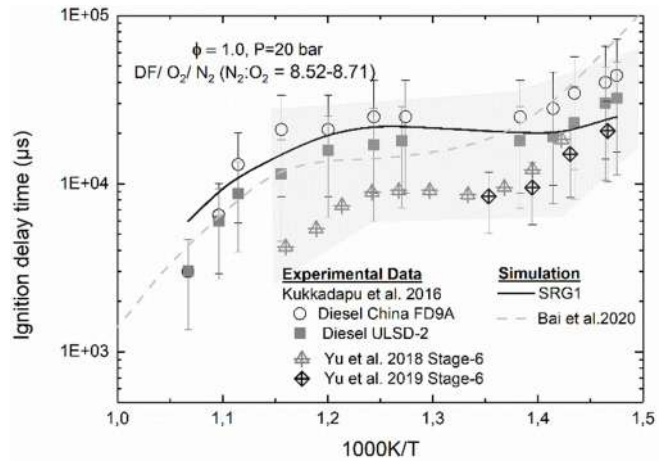
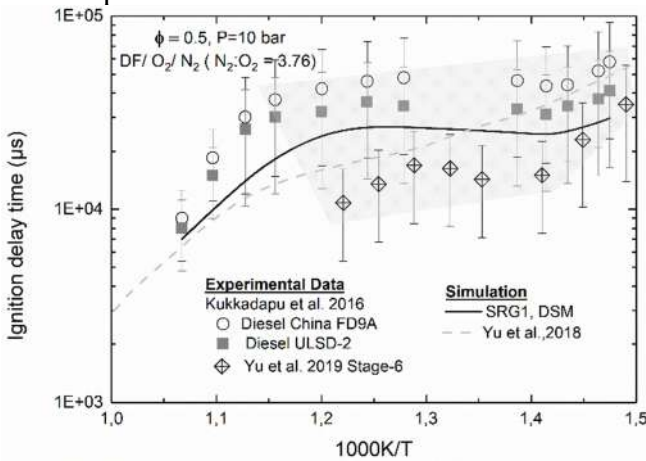
In Fig. 6b, the ST data of [26] in lower temperature range compared with simulation results. In this case, almost all of the surrogates are able to provide a good prediction of the NTC trend, however with a light overestimation. In both cases, the second peak of OH concentration (i.e. primary ignition points) simulated with SRG3 are included (star symbols), where they are in a good consistence with measured values, particularly in the case of RCM data. This happened as well for all the run points of this series of data within $T=700-900$ K, $p=10, 15, 20$ bar, $\phi=0.37-1.25$.



(a) (b)
Fig. 6. IDT experimental data from RCM [56] and ST [26] measurements versus the simulation results with DSM and SRG1 (black solid line), SRG2 (black dash line), SRG3 (gray dash-dot), and SRG3-nnd peak (star symbols) at: a) $\phi=1.25$, $p=10$ bar, DF (Stage-6) diluted in N_2 , b) $\phi=0.5$, $p=20$ bar DF (F-76).

This strengthens the possibility of the above-mentioned uncertainty in measuring primary ignition times instead the final one, however, not in a concrete way, since the investigated diesel fuels in each pair of experiments were different. Nevertheless, what can be certainly said is that, there is a remarkable uncertainty among the experimental values, even under similar operational conditions.

In Fig 7. we see two examples, where the IDT measured data from different RCM and ST sets in similar operational conditions are gathered. The predictions with the DSM and SRG1 formula, and with the other published surrogate models in literatures [38, 28] are included. The discrepancies between experimental values are significant, which is highlighted by light-gray area. As mentioned, once can conclude that these differences are only due to the different chemical properties of diesel blends, particularly fuel compositions and DCN (see Table 4, 5), but also due to primary ignition in the measurement apparatus, as above explained.



(a) (b)
Fig. 7. Collective IDT experimental data from RCM [29, 38, 56] measurements versus the simulation results with DSM and SRG1 (black solid line), DSM of [28, 38] (gray dash line) at: a) $\phi=0.5$, $p=10$ bar, DF/air, b) $\phi=1.0$, $p=20$ bar DF/air diluted in N_2 .

About the modeling aspects, this is obvious to see that, the model results in a consistent way with the collective experimental data, with ability to predict the NTC region with a high precision, which shows to have better prediction ability compared with recent published models.

Simulation Results of Laminar Flame Speed

The LFS experiment of Chong et al. [34] at $T_u=473$ K and atmospheric pressure is subjected to the simulation with the developed DSM and SRG1-SRG3, Fig. 8. The examined mixtures are the ULSD-2 diesel, and the PME biodiesel, mixed with synthetic air within $\phi=0.75$ -1.5. The simulation results with all 3 introduced surrogate fuels reveal a bell-shape curve, with an average underestimation around 10 cm/s on both lean and rich sides. The peak position of the curve is located at $\phi=1.2$, which is compared with experimental data ($\phi=1.15$) is slightly shifted. There prediction of the model of Bai et al. [28] is also shown on the diagram, which has predicted the experimental points in a higher level than, although still slightly underestimated than the measurement. The maximum point of LFS is determined at $\phi=1.1$, but the precision of the model falls down on the fuel-rich ratios from $\phi=1.25$ onward.

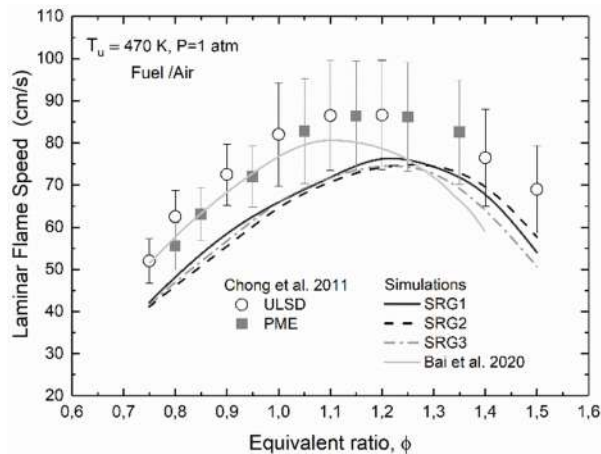
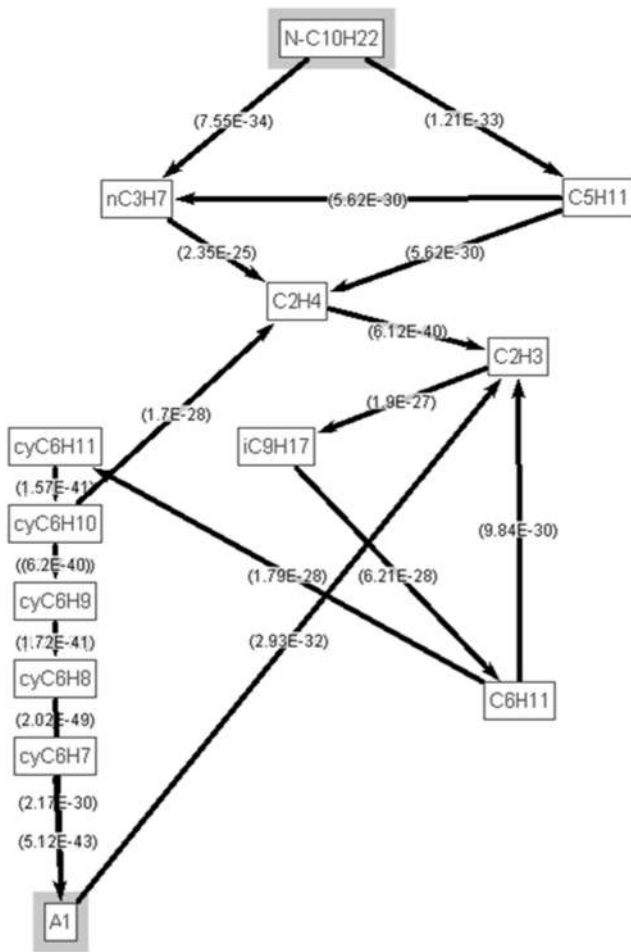


Fig. 8. LFS experimental data [34] versus the simulation results with DSM and SRG1 (black solid line), SRG2 (black dash line), SRG3 (gray dash-dot), and Surrogate of Bai et al. 2020 [28].

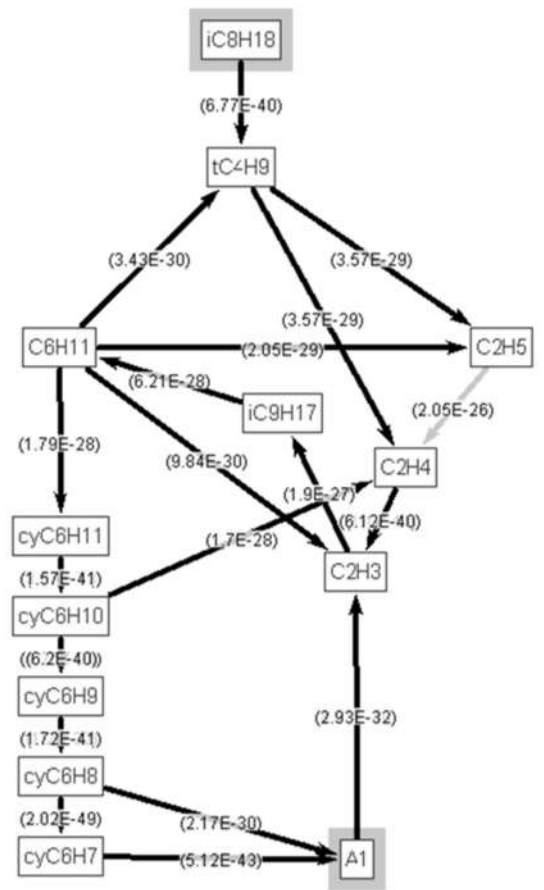
Post Processing and PAH Formation

The post-processing includes the ROPAD for Benzene (A1), as the simplest aromatic molecule. All analyzes are carried with the help of The ANSYS CHEMKIN-PRO tools [57]. Two regimes of temperature $T < 1000$ K and $T > 1000$ K are assumed. The first case is selected from RCM experiment at $T=678$ K, $p=15$ bar, $\phi=1.0$. The ROPAD results based on the simulated results with DSM and SRG1 are illustrated on Fig. 9 for all four components (a-d). It is observed that, the cascading dehydrogenation of cyclohexane plays an important role in the way of A1 formation, even more that the C_0 - C_3 chemistry. The formation path starts from decomposition of all other fuel components into cyclohexane, and then this is the CHX high temperature chemistry, which is mainly working here. To mention that since we have low temperature condition and the mixture is at stoichiometric ratio, we have very negligible fractions of large PAH molecules, there for the ROPAD Analysis is only limited to A1 production.

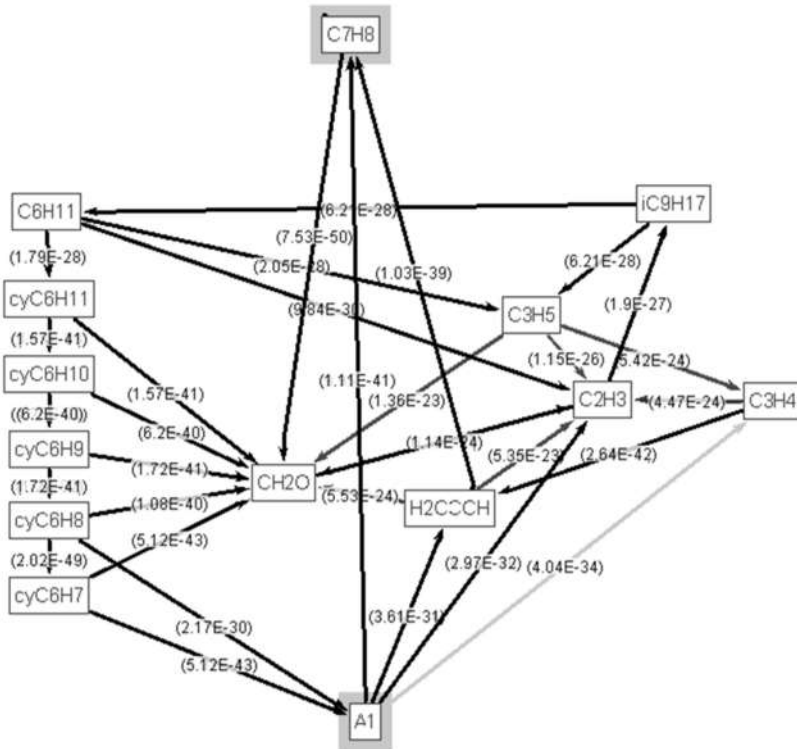
The next selected ROPAD point is for high temperature, and from ST experiment of [33] $T=1321$ K, $p=10$ bar, $\phi=1.0$, Fig. 10. It is shown that, unlike the low-temperature condition, we have significant fractions of large PAH molecules, such as BAPYR ($C_{20}H_{12}$) from all fuel components. The formation of PAH proceeds direct decomposition of fuel into smaller species, and it is ruled by acetylene related sub-model reactions, through interaction among species such as C_2H_3 , C_2H_2 , HCCO.



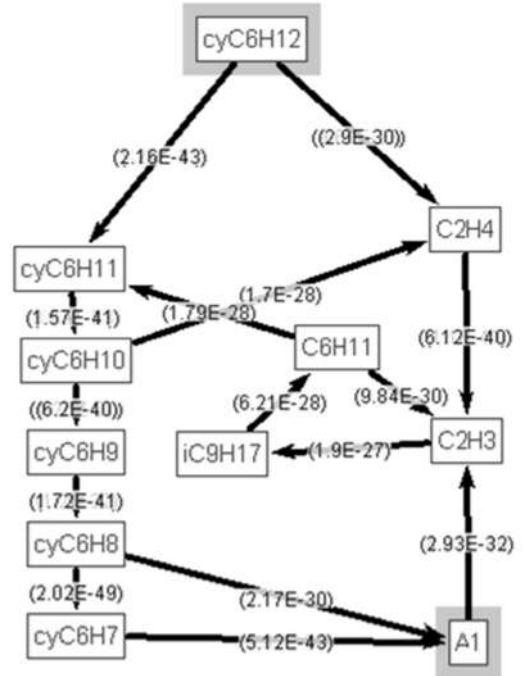
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9. ROPAD of A1 for ignition of DF/O₂ at T=678 K, p=15 bar, $\phi=1.0$, starting from each components of SRG1.

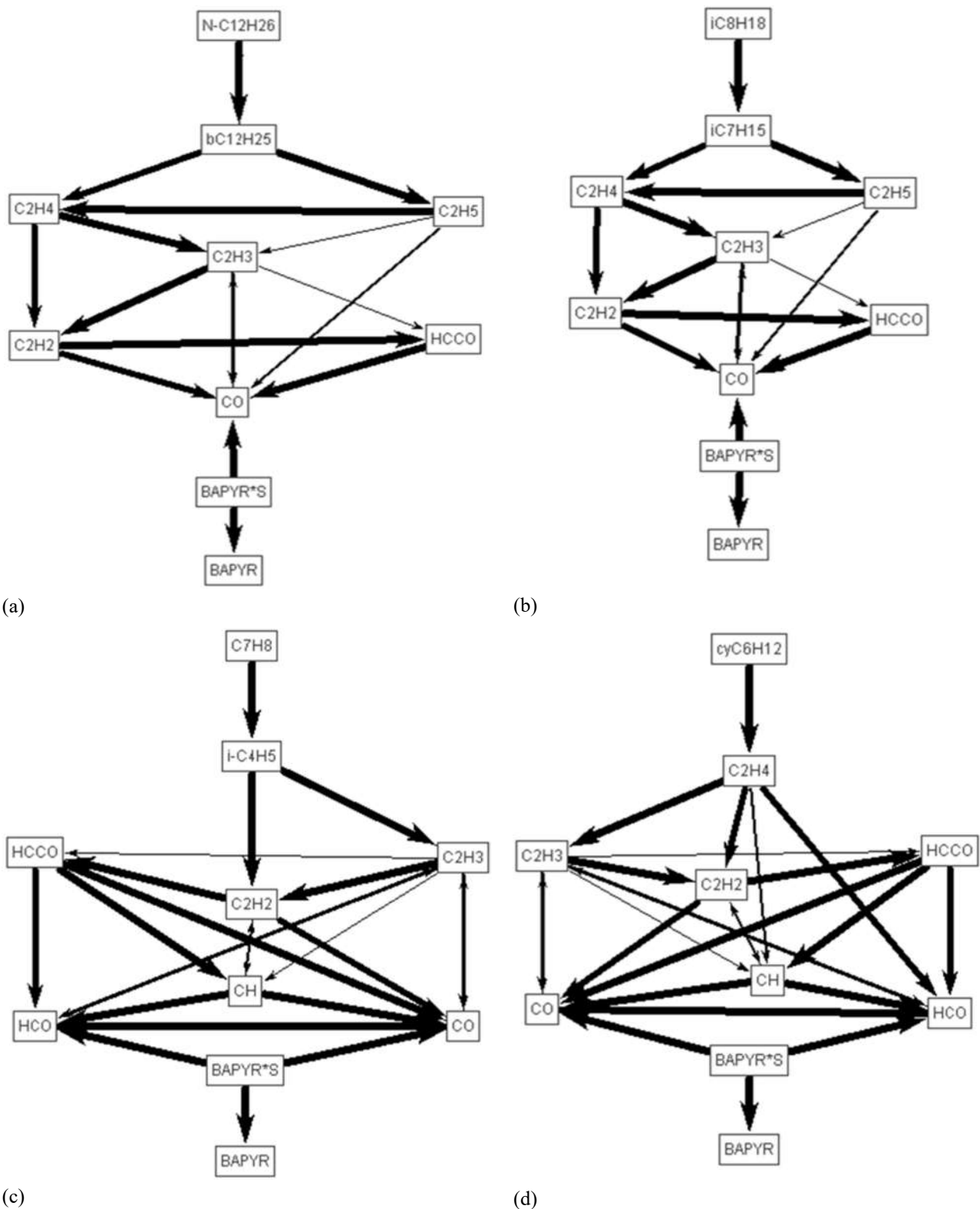


Fig. 10. ROPAD of PAH for ignition of DF/air at $T=1321$ K, $p=10$ bar, $\phi=1.0$, starting from fuel components of SRG1.

CONCLUSIONS

(1) A new surrogate model for gasoil (diesel) was developed. The development of the surrogate kinetic model proceeded through a trial-error based iterative procedure. This loop start from setting an initial IFS, followed by adding the corresponding kinetic model of each

component, and correction of the IFS and kinetic model in each iteration, Fig. 1. The requisite for breaking the iteration loop is to achieve the desired model tolerance, which is the difference between the target physical and chemical fuel properties, and the predicted values. As it is shown, different diesel blends varied in physical and particularly chemical properties, and composition (see Tables 4,5). This rises the uncertainties associated with experimental and modeling procedures. Therefore, it is important to find an average for important target properties, so that the final surrogate remain matched with various blends.

(2) In order to reduce the risk and cost of surrogate modeling, a reference kinetic model was implemented, which is in this case the JFS model developed by Slavinskaya et al. [39, 40]. This model is updated by adding the new acetylene C₀-C₃ chemistry of Slavinskaya et al. [45], PAH sub-model of [46, 47] with ability of formation of large PAH such as BAPYR, and new cyclohexane semi-detailed kinetic model of Abbasi et al. [48, 36]. The selection of JFS as the reference is due to the analogical similarity of JP-8 and diesel, in the sense of hydrocarbon groups, DCN and certain chemical properties, Table 2. The final surrogate fuels are 4-component mixtures SRG1-SRG3 with different distribution of basis hydrocarbons, namely: n-dodecane n-C₁₂H₂₆, iso-octane i-C₈H₁₈, toluene C₇H₈, and cyclohexane cyC₆H₁₂, Table 6.

(3) The selected IDT and LFS data were subjected to simulation with developed DSM and SRG1-3 formulas. The IDT data covered T=670-1400 K, ϕ =0.3-1.25, and p=5-20 bar, from ST and RCM apparatuses, see Table 7. The performances of the model with SRG1-SRG3 were well consistent with measured values, Fig. 2,3. This is interpreted as a sign of accurate high temperature scheme of the model, which includes cascading H-abstraction scheme, beside decomposition and beta-scission reaction. However, the simulation results of LFS data by all SRGs were in average underestimated than the measurements, Fig. 8. This shows that, the high temperature chemistry despite of its accuracy, requires further development, in the case of the some intermediate (secondary species), such as C₆H₁₂ chemistry.

(4) Similar to the high temperature case, the IDT data in low temperatures, from ST and RCM experiments were also simulated with the developed DSM and SRG1-SRG3. The surrogate model was able to successfully project the NTC zone of the real diesel blends under various operational conditions, Fig. 4, 6. The simulated OH profile over residence time in the reactor showed several peaks before the final ignition, which correspond to the primary ignition (early ignition) and cool flame phenomena within T=600-900K for the investigated pressures and equivalence ratio, see Fig. 5. In addition, the NTC could be also recognized on the OH profiles, by increase in ignition time from the run#5, T=723 K until run#9, T=804 K.

(5) High level of data uncertainties were observed among the IDT data of several RCM and ST experimental data [26, 29, 30, 56] under similar operational conditions Fig. 7. This is from one side related to difference in behavior of various diesel blends studied, but at the other side, it can be interpreted as measurement uncertainty, especially the risk of detection of primary ignition instead the final one. Particularly in RCMs, where the physical circumstances can cause several non-linearities. This hypothesis is strengthened, as the second peaks of simulated OH-concentration profiles well matched measured IDT, Fig. 6. In total, the prediction provided by the current surrogate model resulted within the declared uncertainty margins, however more closer to the RCM of [29], and shows more consistent response than the previously developed models by Bai et al. [28] and Yu et al. [38], Fig. 7.

(6) ROPAD analysis for PAH formation was carried on two selective IDT experimental points: in low- and high temperatures ranges: a) T=678 K, p=15 bar, ϕ =1.0 from RCM [29],

b) $T=1321$ K, $p=10$ bar, $\phi=1.0$ from ST [33]. It was found that, the formation of benzene (A1) in low temperature zone from all four components of the fuel, is mainly controlled by cascading H-abstraction reaction of cyclohexane. This highlights the important role of CHX and necessity of implementation of a reliable sub-model for this component. In high temperature ranges, the PAHs grow until large molecules, such as BAPYR (with 5 aromatic rings). This is mostly controlled by direct dissociation of the fuels into smaller species, and the C_0 - C_3 reactions, where throughout species such as vinyl and ketyl radicals.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

The supporting information includes:

Supplement-1: Surrogate Reaction Mechanism.

Supplement-2: Species Thermodynamic Data

Supplement-3: Species Transport Properties

FUNDING

This work was supported as Post-Doc fellowship program of Vice Presidency for Science, Technology, and Knowledge Based Economy of I.R. Iran, Deputy of International Affairs (Grant No. 11/23599).

ACKNOWLEDGEMENT

Special thanks toward Dr. Nadezda Slavinskaya, from Global Reactor Safety (GRS) GmbH, Garching b. München, for her scientific supports during the project.

REFERENCES

- [1] C. Soares, «Condensed Extract bins: A Handbook of Land, Sea and Air Applications», in *Gas Turbines in Simple Cycle & Combined Cycle Application*, Library of National Ener. Tech. Lab. (NETL), U.S., Butterworth Heinemann, BH, 1998.
- [2] «Siemens Gas Turbines», Siemens Energy, 2021. Available: <https://www.siemens-energy.com/global/en/offerings/power-generation/gas-turbines.html>. [last seen: 20. 07. 2021].
- [3] Curran, H. J, Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C. K., «A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation» *Combustion and Flame*, Vol. 114, No. 1-2, pp. 149-177, 1998.
- [4] Battin-Leclerc, F., *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 34, pp. 440–498, 2008.
- [5] Hernandez, J. J., Sanz-Argent, J., Benajes, J., Molina, S., *Fuel*, Vol. 87, No. 6, pp. 655-665, 2008.
- [6] Kolaitis, D. I., Founti, M. A. , *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 32, No.2, pp. 3197–3205., 2009.
- [7] Luo, J., Yao, M., Liu, H., Yang, B., *Fuel*, Vol. 97, pp. 621–629, 2012.
- [8] Weber, J., Won, H. W., Peters, N., SAE Paper 2007-01-1842, 2007.
- [9] Pitz, W. J., Mueller, C. J., «Recent progress in the development of diesel surrogate fuels», *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 37, pp. 330-350, 2011.
- [10] Mati, K, Ristori, A, Gaïl, S, Pengloan, G, Dagaut, P., «The oxidation of a diesel fuel at t 1–10atm: experimental study in a JSR and detailed chemical kinetic modeling», *Proc. Combust. Inst.*, t. 31, Vol. 2, pp. 2939–46, 2007.

- [11] Natelson, R. H., Kurman, M. S., Cernansky, N. P., Miller, D. L., «Experimental investigation of surrogates for jet and diesel fuels», *Fuel*, Vol.87, pp. 2339–2342, 2008.
- [12] Bergman, M. and Golovitchev, V. I., «Modification of a Diesel Oil Surrogate Model for 3D-CFD Simulation of Conventional and HCCI Combustion», SAE Paper 2008-01-2410, 2008.
- [13] Chen, W., Shuai, S., Wang, J., «Effect of the Cetane Number on the Combustion and Emissions of Diesel Engines by Chemical Kinetics Modeling» *Energy Fuels*, Vol.24, pp. 856–862, 2010.
- [14] Liang, L., Naik, C. V., Puduppakkam, K., Wang, C., Modak, A., Meeks, E., «Efficient Simulation of Diesel Engine Combustion Using Realistic Chemical Kinetics in CFD», *SAE Paper 2010-01-0178*, 2010.
- [15] Wang, H., Warner, S. J., Oehlschlaeger, M. A., Bounaceur, R., Biet, J., Glaude, P.-A., et al. , «An experimental and kinetic modeling study of the autoignition of α -methylnaphthalene/air and α -methylnaphthalene/n-decane/air mixtures at elevated pressures», *Combust. Flame*, Vol.157, No,10, pp. 1976-1988, 2010.
- [16] Ramirez L., Hadj-Ali, K., Dievart, P., Moreac, G., Dagaut, P., «Kinetics of Oxidation of Commercial and Surrogate Diesel Fuels in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Modeling Studies» *Energy Fuels*, Vol. 24, pp. 1668–1676, 2010.
- [17] Naik, C. V., Puduppakkam, K., Wang, C., Kottalam, J., Liang, L., Hodgson, D., Meeks, E., SAE Paper 2010-01-0541, 2010.
- [18] Ra, Y., and Reitz, R., «A combustion model for IC engine combustion simulations with multi-component fuels», *Combustion and Flame*, Vol. 158, pp. 69–90, 2011.
- [19] Gauthier, B.M., Davidson, D.F. Hanson, R. K., *Combust. Flame*, Vol. 139, pp. 300-311, 2004.
- [20] Butts, R. , « Master Thesis, University of Wisconsin-Madison», 2008.
- [21] Chang, Y., Ming, J., Liu, Y., Li, Y., Xie, M., Wang, H., Reitz, R. D., «Development of a skeletal mechanism for diesel surrogate fuel by using a decoupling methodology», *Combust and Flame*, Vol. 162, No. 10, pp. 3785-3802, 2015.
- [22] Bikas, G., Peters, N. , «Kinetic modelling of n-decane combustion and autoignition: Modeling combustion of n-decanem», *Combust and Flame*, Vol. 126, No. 1-2, pp. 1456-1475, 2001.
- [23] Naik, C. V., Puduppakkam, K. V., Modak, A., Meeks, E., Wang, Y. L., Feng, Q., Tsotsis, T. T., «Detailed chemical kinetic mechanism for surrogates of alternative jet fuels», *Combust. Flame.*, Vol. 158, No. 3, pp. 434-445, 2011.
- [24] Li, B., Liu, N., Zhao, R. H., Zhang, H., Egolfopoulos, F. N., *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 34, No. 1, p. 727–733, 2013.
- [25] Yu, W., Zhao, F., Yang, W., Tay, K., Xu, H., «Development of an optimization methodology for formulating both jet fuel and diesel fuel surrogates and their associated skeletal oxidation mechanism», *Fuel*, Vol. 231, pp. 361–372, 2018.
- [26] Gowdagiri, S., Wang, W., Oehlschlaeger, M. A. , «A shock tube ignition delays study of conventional diesel fuel and hydroprocessed renewable diesel fuel from algal oil», *Fuel*, Vol. 128, pp. 21-29, 2014.
- [27] Penyazkov, O. G., Sevrouk, K. L., Tangirala, V., Joshi, N., «Auto ignitions of diesel fuel/air mixtures behind reflected shock waves», in *Proceedings of the European Combustion Meeting*, Vienna, Austria, 2009.
- [28] Bai, Y., Wang, Y., Wang, X., Wang, P., «Development of a skeletal mechanism for tri-component diesel surrogate fuel: N-hexadecane/iso-cetane/1-methylnaphthalene», *Fuel*, Vol. 259, pp. 116217, 2020.
- [29] Kukkadapu, G., Sung, C.J., «Autoignition study of ULSD#2 and FD9A diesel blends», *Combust. Flame*, Vol. 166, pp. 45-54, 2016.
- [30] Yu, L., Wang, S., Wang, W., Qiu, Y., Qian, Y., Mao, Y., Lu, X., «Exploration of chemical

- composition effects on the autoignition of two commercial diesels: rapid compression machine experiments and model simulation», *Combust. Flame*, Vol. 204, pp. 204-219, 2019.
- [31] Yu, L., Mao, Y., Qiu, Y., Wang, S., Li, H., Tao, W., et al. , «Experimental and modeling study of the autoignition characteristics of commercial diesel under engine-relevant conditions», *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 37, No. 4, pp. 4805-4812, 2019.
- [32] Haylett, D. R., Lappas, P. P., Davidson, D. F., Hanson, R. K. , «Application of an aerosol shock tube to the measurement of diesel ignition delay times», *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 32, No. 1, pp. 477-484, 2009.
- [33] Wang, S., Mao, Y., Raza, M., Yu, L., Lu, X. , «Autoignition of diesel/oxygen/nitrogen mixture under elevated temperature in a heated shock tube,» *Fuel*, Vol.254, pp. 115635, 2019.
- [34] Chong, C. T., Hochgreb, S., «Measurements of laminar flame speeds of liquid fuels: jet-A1, diesel, palm methyl esters and blends using particle imaging velocimetry (PIV)», *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 33, No. 1, p. 979-986., 2011.
- [35] Slavinskaya, N.A., Zizin, A., «On surrogate fuel formulation», *Proc. of GT2009, ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea and Air, 2009, Orlando, USA, GT2009-60012.*, 2009.
- [36] Abbasi, M., Slavinskaya, N. A., «Development of the Basis Naphthene Oxidation Kinetic Model for Simulation of the Practical Fuel Combustion», in *HiSST: International Conference on High-Speed Vehicle Science Technology, 26-29 November*, Moscow, Russian Federation, 2018.
- [37] N. Slavinskaya, A. Zizin and U. Riedel, «Towards Kerosene Reaction Model Development: Propylcyclohexane, cyC9H18, n-Dodecane, C12H26, and Hexadecane C16H34 Combustion,» в *48th AIAA ASM*, Orlando, Florida, 2010.
- [38] Yu, W., Tay, K., Zhao, F., Yang, W., Li, H., Xu, H., «Development of a new jet fuel surrogate and its associated reaction mechanism coupled with a multistep soot model for diesel engine combustion», *Applied Energy*, Vol. 228, pp. 42-56, 2018.
- [39] Eckel, G., Grohmann, J., Cantu, L., Slavinskaya, N. A., Kathrotia, T., Rachner, M., Le Clercq, P., Meier, W., Aigner, M., «LES of a swirl-stabilized kerosene spray flame with a multi-component vaporization model and detailed chemistry», *Proc. Combustion and Flame* Vol. 207, 2019, pp. 134-152.
- [40] Slavinskaya, N., Abbasi, M., Kathrotia, T., Riedel, U., «Reduced mechanism for kerosene combustion», German Aerospace Center, (private communication).
- [41] A. Shrestha, Jp-8 Surrogates For Diesel Engine Application: Development, Validation, And CFD Simulation, Wayne State University Dissertations. Paper 1024..
- [42] Kook, S., Pickett., L. M., «Soot volume fraction and morphology of conventional, Fischer-Tropsch Coal-Derived, and Surrogate Fuel at Diesel Conditions» *SAE Technical Paper 2012-01-0678, 2012.*
- [43] Tat, M. E., Wang, P. S., Van Gerpen, J.H., Clemente, T. E. , «Exhaust emissions from an engine fueled with biodiesel from high-oleic soybeans», *J Am Oil Chem Soc* 2007, Vol.84, pp.865-869.
- [44] Lemaire R, Faccinnetto A, Therssen E, et al., «Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of Diesel and surrogate Diesel fuels,» *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.32, No. 1, pp. 737-744, 2009.
- [45] Slavinskaya, N. A., Chernov, V., Whitside R., Starke J. H., Mirzayeva, A., Abbasi, M., Auyelkhanqyzy, M., «A Modeling Study of Acetylene Oxidation and Pyrolysis,» *Combustion and Flame*, Vol. 210, 2019, pp. 25-42.
- [46] Slavinskaya, N. A.; Frank, P., «modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames», *Combust.Flame* 2009, Vol.156, No.9, pp.1705-1722.

- [47] V. Chernov, M. Thomson, S. B. Dworkin, N. Slavinskaya, U. Riedel, «Soot formation with C1 and C2 fuels using a novel chemical mechanism for PAH growth», *Combust. Flame*, vol. 161, pp. 592-601, 2014.
- [48] M. Abbasi, Kinetic Modelling of Cyclohexane Oxidation with the PAH Precursor Formation, Stuttgart, Germany: Ph.D. thesis, Institute of Combustion Technology for Aerospace Engineering (IVLR), Universität Stuttgart, 2019.
- [49] A. Zizin, Development of a Reduced Chemical-Kinetic Combustion Model for Practical Fuels, Stuttgart, Germany: Ph.D. thesis, Institute of Combustion Technology for Aerospace Engineering, Universität Stuttgart, 2013.
- [50] Wang, M., Kukkadapu, G., Zhang, K., Wagnon, S. W., Mehl, M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Sung, C. J., «Autoignition of CRC diesel surrogates at low temperature combustion conditions: Rapid compression machine experiments and modeling», *Combustion and Flame*, Vol. 219, pp. 178-197, 2020.
- [51] Yu, L., Wang, S., Wang, W., Qiu, Y., Qian, Y., Mao, Y., Lu, X., «Exploration of chemical composition effects on the autoignition of two commercial diesels: rapid compression machine experiments and model simulation», *Combust. Flame*, Vol. 204, pp. 204-219, 2019.
- [52] «National Iranian Oil Company, NIOC», Available: <https://www.nioc-intl.ir/FA/PetroleumSpec.aspx?AspxAutoDetectCookieSupport=1>. [last seen: 27. 8. 2021].
- [53] «ISHTAR Company- Import & Export». Available: <https://ishtarcompany.com/russian-diesel-en590/>. [last seen: 27. 8. 2021].
- [54] «Crown Oil LTD.», Available: <https://www.crownoil.co.uk/fuel-specifications/en-590/>. [last seen: 27. 8. 2021].
- [55] «CHINA V GASOLINE AND DIESEL FUEL», The International Council on Clean Transportation(ICCT),2014,Available: https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate_ChinaVfuelquality_jan2014.pdf, [last seen: 10.09.2023]
- [56] Yu, L., Mao, Y., Li, A., Wang, S., Qiu, Y., Qian, Y., Han, D., Zhu, L., Lu, X., «Experimental and modeling validation of a large diesel surrogate: Autoignition in heated rapid compression machine and oxidation in flow reactor», *Combustion and Flame*, Vol. 202, pp. 195-207, 2019.
- [57] ANSYS, 2017. ANSYS Chemkin-Pro: Combustion Simulation Software,«Ansys.com», Available: <http://www.ansys.com/en-gb/products/fluids/ansys-chemkin-pro> [last seen: 10.09.2023]
- [58] Slavinskaya, N. A., Abbasi, M., Starcke, J. H., Whitside, R., Mirzayeva, A., Riedel, U., Li, W., Oreluk, J., Hegde, A., Packard, A., Frenklach, M., Gerasimov, G., Shatalov, O., «Development of an UQ-Predictive Chemical Reaction Model for Syngas Combustion», *Energy&Fuels*, 2017, Vol.31, No.3, pp. 2274-2297.


```

A4+OH = A3+CH2CO 2.000E+13 0.00 21000.00
A4+CH3 = A4+CH4 3.030E+02 3.30 2870.00
A4+O2 = 2CO+AS 2.030E+12 0.00 3700.00
A4+H = A4 1.000E+14 0.00 0.00
A4+C2H2 = A4C2H2H 1.200E+26 -3.44 15100.00
A4C2H2H = A4C2H2FH2 2.500E+14 0.00 8000.00
A4C2H2H = BGHF-H 4.600E+37 -7.03 11550.00
A4C2H2H = BGHF 5.000E+13 0.00 0.00
P2+OH = C18H11 7.000E+37 -8.02 8200.00
P2+OH2 = BGHF-H 1.100E+24 -2.92 8010.00
P2+OH2 = C18H11 7.000E+37 -8.02 8200.00
A3+C4H4 = C18H12H 3.300E+33 -5.70 12750.00
A3C2H+C2H2 = BGHF+H 1.600E+16 -1.33 3300.00
A1C2H+A2 = BGHF+H2H 2.100E+25 -2.92 8010.00
A1C2H+A3 = BGHF+H2H 2.100E+25 -2.92 8010.00
INDENE+INDENYL => C18H12+H2H 1.100E+23 -2.92 8010.00
2INDENYL => BGHF+2H2 8.300E+38 -6.30 22530.00
A2C2H+A1 = C18H12+H 1.100E+24 -2.92 8010.00
A2C2H+A1 = C18H12+H 1.100E+24 -2.92 8010.00
A2R5+A1 => BGHF+H2H 1.100E+25 -2.92 8010.00
A3C2H+C4H4 = BAPYR+H 3.300E+33 -5.70 12750.00
A4+C4H4 = BAPYR+H 3.300E+33 -5.70 12750.00
A4C2H+C2H2 = BAPYR+S 7.000E+37 -8.02 8200.00
BAPYR+S+H = BAPYR 1.000E+14 0.00 0.00
P2+A1C2H => BAPYR+H2+H 1.100E+24 -2.92 8010.00
P2+A1C2H3 => BAPYR+2H2 8.300E+38 -6.30 22530.00
P2+OH2H7 => BAPYR+2H2 8.300E+38 -6.30 22530.00
A2R5+A1C2H = BAPYR 8.300E+38 -6.30 22530.00
A2R5+A1C2H = BAPYR 8.300E+38 -6.30 22530.00
A2R5+A1C2H = BAPYR+H 2.100E+25 -2.92 8010.00
A2R5+A1C2H = BAPYR+H 2.100E+25 -2.92 8010.00
C18H11+O2 => HCO+CO+A4 2.000E+13 0.00 3700.00
C18H11+H = BGHF+H2 1.000E+14 0.00 0.00
C18H11+C2H = BAPYR 5.440E+14 -0.50 950.00
C18H11+C2H2 = BAPYR+H 2.100E+24 -3.36 8900.00
C18H12+O = C18H11+OH 2.000E+13 0.00 7400.00
C18H12+H = C18H11+H2 3.030E+02 3.30 2870.00
C18H12+OH = C18H11+H2O 1.700E+08 1.42 732.77
BGHF+O = HCCO+AL 2.000E+13 0.00 7400.00
BGHF+OH = CHCO+A4 1.500E+13 0.00 5300.00
BAPYR+S+O2 => HCO+CO+BGHF 2.000E+13 0.00 3700.00
CAHQ+A4 => BAPYR 7.000E+02 2.23 -569.17
BAPYR+O = HCCO+C18H11 2.000E+13 0.00 21000.00
BAPYR+OH => CHCO+C18H11 1.300E+13 0.00 5300.00
2CSH5 => A2+2H 3.000E+16 0.00 23625.00
DUPLICATE
2CSH5 => A2+2H 4.530E+05 1.83 18041.00
DUPLICATE
CSH5+H2CCCH = A1C2H3 1.000E+13 0.00 4174.00
CSH5+H2CCCH = INDENE 1.000E+13 0.00 4174.00
2CSH5 = INDENYL+CH3 2.500E+12 0.00 4811.00
CSH5+CH3 = C5H5+CH4 1.000E+01 4.00 0.00
CSH5+CSH6 = INDENE+CH3 9.630E+13 1.83 29972.00
H+OH+A1C2H => A4+2H 3.000E+17 0.00 23625.00
INDENYL+CSH5 => A3+2H 3.000E+17 0.00 23625.00
2INDENYL => C18H12+2H 6.000E+17 0.00 23625.00
A1C2H3+A1C2H = A4+2H 6.000E+17 0.00 23625.00
A2C2H+H+CH7 = BAPYR+2H 6.000E+17 0.00 23625.00
A2C2H+A1C2H3 = BAPYR+2H 6.000E+17 0.00 23625.00
A2R5+A1 => BGHF+2H 6.000E+16 0.00 23625.00
P2+A1C2H => BAPYR+2H 6.000E+17 0.00 23625.00
A1C2H3+CH3 = A1C2H3+CH4 2.000E+12 0.00 7530.00
A2R5+CH3 = A2R5+CH4 2.000E+12 0.00 7530.00
P2+CH3 = P2+CH4 2.000E+12 0.00 7530.00
A1+O = C5H6+CO 5.800E+16 -0.77 7645.00
A2R5+OH => A2+HCCO 1.700E+02 3.25 2795.20
A1C2H3+CH3 = INDENE+H2 3.000E+18 0.00 36500.00
C7H7+CH3 = A1C2H3+H2 1.060E+26 -4.00 2650.00
END

```


Рецептурные факторы и закономерности горения пастообразных топлив

Бабук В.А.¹, Куклин Д.И., Нарыжный С.Ю., Низяев А.А.

Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, 190005, Санкт-Петербург, Россия

¹babuk_va@mail.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное исследование процесса горения пастообразных топлив при варьировании рецептурных факторов. Исследование включало определение параметров закона скорости горения и характеристик процесса агломерации. Определены рецептурные решения, обеспечивающие управление законом скорости горения. Установлена существенная роль в процессе горения рассматриваемых топлив промежуточной структуры – каркасного слоя. Сформулированы закономерности реализации агломерационного процесса.

Ключевые слова: ПАСТООБРАЗНОЕ ТОПЛИВО, РЕЦЕПТУРНЫЕ РЕШЕНИЯ, КАРКАСНЫЙ СЛОЙ, АГЛОМЕРАТ, СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ, ЗАКОН СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ.

Список принятых обозначений

J_{sp} - удельный импульс тяги;

Z_m^a – массовая доля исходного металла топлива, участвующего в формировании агломератов;

η – массовая доля оксида в составе агломератов;

$f_m(D)$ – массовая функция плотности распределения агломератов по размерам;

D_{43} – среднемассовый размер агломератов, мкм;

r_b – скорость горения, мм/с;

ν - показатель в законе скорости горения;

P - давление в камере сгорания;

u_1 - скорость горения топлива при единичном давлении;

Z_p - массовая доля «карманов» в композиции связующее – металлическое горючее;

D_{43p} - среднемассовый размер «карманов» в композиции связующее – металлическое горючее;

r_{bI} - скорость горения первого условного топлива;

r_{bII} - скорость горения второго условного топлива;

$\dot{\Delta H}_c$ - затраты тепла в единицу времени на газификацию конденсированной фазы;

ξ - доля поверхности «кармана», на которой находится каркасный слой;

q_{hf} - интенсивность подвода тепла от пламени;

q'_{hf}, q''_{hf} - величина q_{hf} при наличии и отсутствии КС;

q_{df} - величина теплового потока от диффузионного пламени;

q_{mb} - интенсивность подвода тепла от горящего металла;

γ_1, γ_2 – объемные доли первого и второго условных топлив.

Введение

Одним из возможных направлений совершенствования химических двигателей является использование двигателей на пастообразном топливе (ДПТ) [1]. Подобные двигатели имеют меньшие массово-габаритные характеристики и более высокий уровень надежности при близких затратах в сравнении с жидкостными двигательными установками (ЖДУ) и более высокий энергетический потенциал в сравнении с твердотопливными двигательными установками (ДТТ).

Использование ДПТ возможно в частности в качестве малогабаритных двигателей космического назначения (двигатели разгонных блоков малых космических аппаратов, тормозные двигатели, двигатели увода и т.д.) [2]. Отметим, что очень часто в качестве подобных двигателей используются именно химические двигатели [3].

Качество двигателей во многом определяется качеством топлива – пастообразного топлива (ПТ). Рассмотрим требования, предъявляемые к топливам ДПТ.

Как и ко всем изделиям, используемым в космосе, к этим двигателям предъявляются высокие требования по массово-габаритным характеристикам. Вследствие этого возникает необходимость обеспечения *высокого значения удельного импульса тяги* (J_{sp}).

Применительно к рассматриваемым двигателям наиболее целесообразным конструктивным решением является размещение топлива в камере сгорания при использовании торцевой поверхности горения. Данное обстоятельство приводит к необходимости *увеличения скорости горения* для обеспечения потребного прихода продуктов сгорания. Кроме того, применительно к рассматриваемому типу двигателей возникает требование *снижения зависимости скорости горения от давления*.

Наличие торцевой поверхности горения приводит к росту значимости проблемы шлакообразования в камере сгорания [4]. Поскольку эта проблема

связана с процессом агломерации, то возникает необходимость обеспечения умеренного уровня агломерации.

Важным требованием является обеспечение химической и седиментационной стабильности топлива. Кроме того, крайне желательна доступность компонентов топлива.

Основные требования, предъявляемые к пастообразным топливам, связаны с реализацией процесса горения. В настоящее время количество работ, посвященных изучению процесса горения ПТ, является крайне ограниченным [5].

В работах [6-7] определены некоторые закономерности процесса горения унитарных высокоэнергетических ПТ, связанные с законом скорости горения и процессом агломерации. Представляет существенный интерес определение рецептурных решений, которые изменяют закономерности процесса горения, не оказывая значительного влияния на энергетический потенциал топлива. Эти решения призваны обеспечить определение условий для практического использования пастообразных топлив. Данной проблеме и посвящена настоящая работа, в которой осуществляется исследование процесса горения ПТ при варьировании характеристик состава.

1. Методика исследования

Исследование включало экспериментальное определение закона скорости, характеристик процесса агломерации для ряда топливных композиций, которые являлись модификациями базового топлива. Методика исследования аналогична методике, описанной в работе [7]. Определим количественные характеристики процесса горения, определяемые в настоящем исследовании:

- Z_m^a – массовая доля исходного металла топлива, участвующего в формировании агломератов;
- η – массовая доля оксида в составе агломератов;
- $f_m(D)$ – массовая функция плотности распределения агломератов по размерам;
- D_{43} – среднемассовый размер агломератов, мкм;
- r_b – скорость горения, мм/с.

Количество экспериментов при фиксированных условиях, как правило, составляло 5-6. Для уточнения некоторых зависимостей это значение увеличивалось до 8-9. Величина доверительной вероятности при определении границ доверительных интервалов принималась равной 0.95.

В качестве базового состава выступало ранее разработанное топливо [6-7], основными компонентами являются:

- перхлорат полиэтиленполиамиона, пластифицированный этиленгликолем, (ХПЕПА-22Э);
- перхлорат аммония (ПХА);
- октоген (НМХ);
- алюминий.

Содержание этих компонентов определялось, исходя из необходимости обеспечения максимального значения J_{sp} .

Дисперсионные характеристики окислителя следующие: ПХА включает две фракции - менее 50 мкм и 110-180 мкм, размер частиц НМХ находится в интервале 160-315 мкм.

В работе [7] показано, что модификация ХПЕПА-22Э посредством использования металлоорганического ферроценсодержащего соединения (МФС) позволяет существенно увеличить абсолютное значение скорости горения.

Рецептурные решения, упомянутые ранее и используемые при проведении настоящего исследования сводятся к следующим.

1. Введение добавок, изменяющих закономерности формирования каркасного слоя (КС) [7-8].

Косвенные данные ряда работ [9-12] позволили предложить в качестве подобных добавок оксиды меди и железа, а также сажу и активированный уголь. Выбор конкретной добавки осуществлялся по результатам исследования.

2. Изменение соотношения между мелкой и крупной фракциями ПХА.

В таблице приведены характеристики исследуемых топливных композиций.

Таб. 1. Характеристики исследуемых топливных композиций. (ХПЕПА-22Э – исходное связующее, ХПЕПА-22Э* – модифицированное связующее, ХПЕПА-22Э** – модифицированное связующее + добавка)

№ п/п	Обозначение	Связующее	Соотношение мелкой и крупной фракций ПХА
1	Bas_0	ХПЕПА-22Э	35/65
2	Bas_1	ХПЕПА-22Э*	35/65
3	Bas_2	ХПЕПА-22Э**	35/65
4	Bas_3	ХПЕПА-22Э**	100/0
5	Bas_4	ХПЕПА-22Э**	0/100

2. Закономерности процесса горения

На рис.1 представлены зависимости скорости горения от давления для ряда модификаций базового состава.

Как было показано ранее, рост скорости горения состава Bas_1 в сравнении с составом Bas_0 сопровождается и увеличением зависимости скорости горения от давления [7]. Показатель ν в законе скорости горения ($r_b = u_1 \cdot P^\nu$) составляет величину ~ 0.7 . Сравнительно высокое значение параметра ν является признаком недостаточно высокого качества топлива. Для решения этой проблемы проведен поиск добавок, которые обеспечивают интенсификацию образования каркасного слоя, следствием чего является снижение зависимости скорости горения от давления [8].

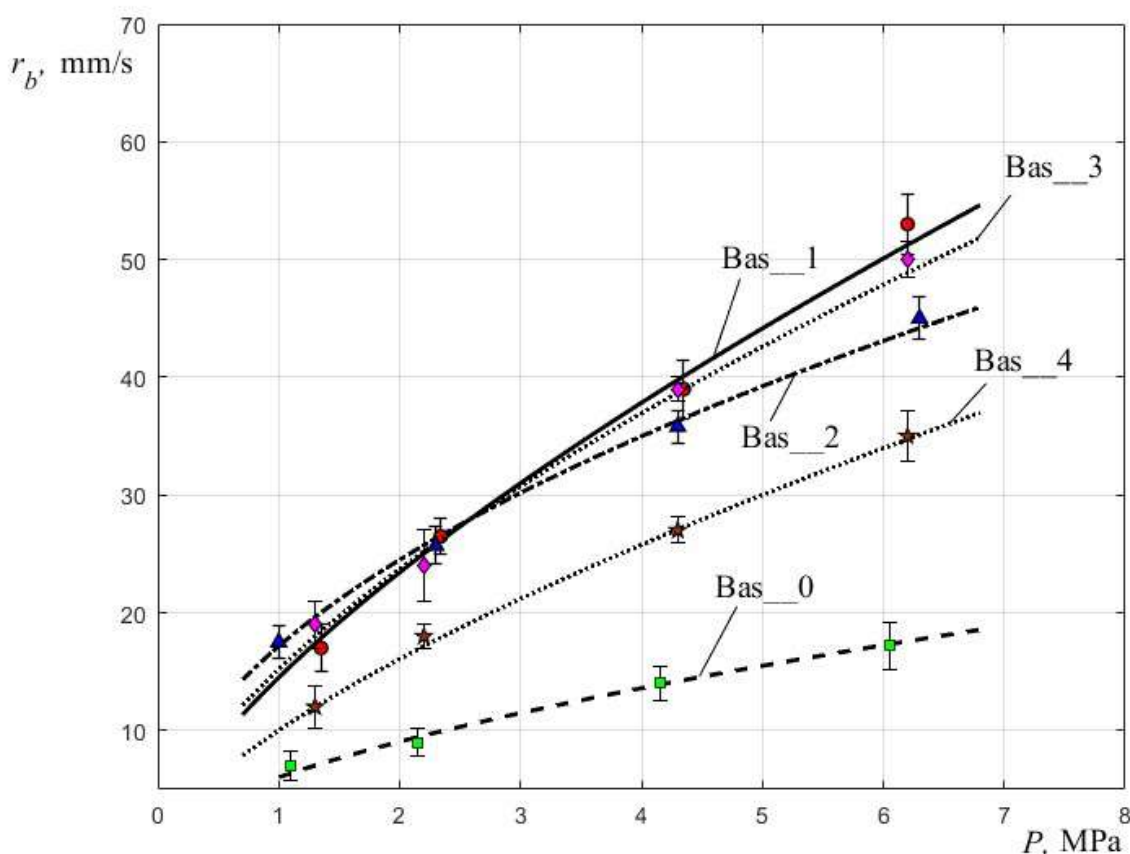


Рис. 1. Зависимости скорости горения от давления для исследованных составов

В настоящее время можно констатировать отсутствие адекватного описания превращений в поверхностном слое, и, как следствие, для поиска добавок, изменяющих характеристики КС, а, следовательно, и закона скорости горения был использован эмпирический метод. Были протестированы ранее определенные добавки. Суммарное содержание добавок в топливе не превышало 2%. Добавки вводились за счет окислителя и связующего. Для всех составов с различными сочетаниями добавок и их содержания

экспериментально определялся закон скорости горения. В качестве оптимального выбирался состав, который обеспечивал с одной стороны достаточно высокий уровень скорости горения, а с другой – сравнительно низкое значение параметра ν . Подобным составом оказался состав, в котором 0.5% ПХА замещены активированным углем (состав Bas_2, рис. 1). Для этого состава показатель ν равен 0.52. Таким образом, в качестве добавки в составах Bas_2, Bas_3, Bas_4 используется активированный уголь в количестве 0.5%.

Изменение соотношения между мелкой и крупной фракциями ПХА приводит как к изменению абсолютного значения скорости горения, так и ее зависимости от давления. Если сравнивать составы Bas_2 и Bas_3, то замена крупной фракции ПХА на мелкую имеет следствием увеличение скорости горения и рост зависимости скорости горения от давления. Для состава Bas_3 показатель ν равен ~ 0.64 . Использование только крупной фракции ПХА приводит к снижению скорости горения и росту ее зависимости от давления. Для состава Bas_4 показатель ν равен ~ 0.7 . Обращает на себя внимание при сравнении составов Bas_3 и Bas_4, что при снижении дисперсности ПХА имеет место рост показателя ν .

2.3. Характеристики процесса агломерации

На рис. 2-4 приведены зависимости $Z_m^a(P)$, $\eta(P)$, $D_{43}(P)$ для всех исследованных составов. Проанализируем полученные результаты.

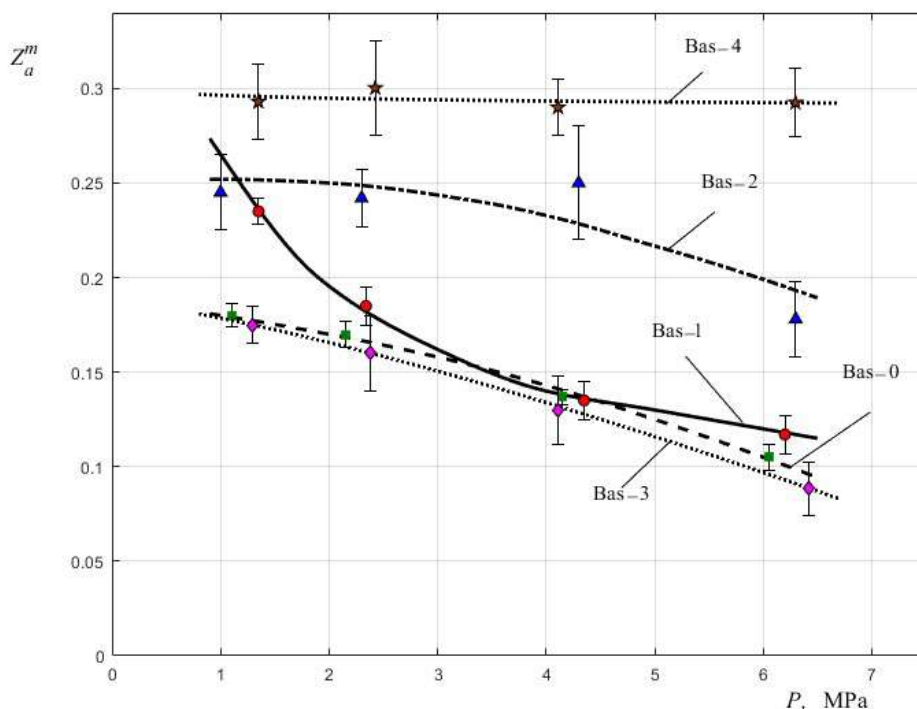


Рис. 2. Зависимости $Z_m^a(P)$ исследованных составов

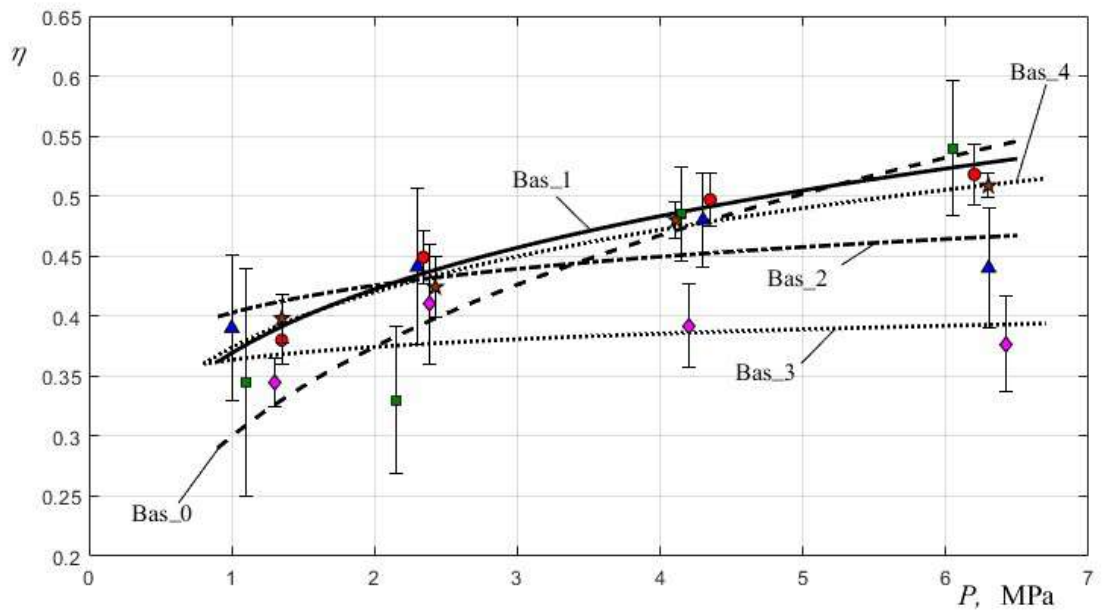


Рис. 3. Зависимости $\eta(P)$ исследованных составов

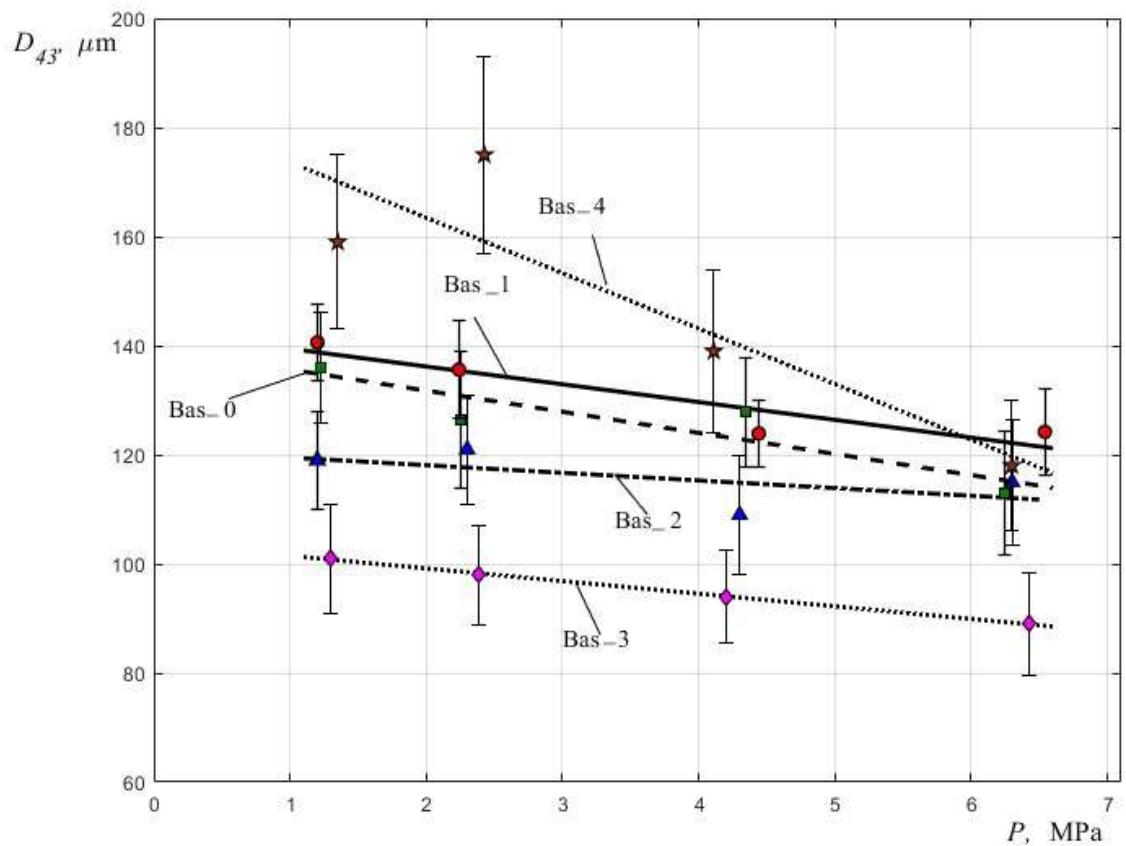


Рис. 4. Зависимости $D_{43}(P)$ исследованных составов

При увеличении давления для всех составов имеет место уменьшение параметра Z_m^a (рис. 2). Наиболее значительно это явление проявляется для состава

Bas_1. В диапазоне давлений 2.0 МПа – 7.0 МПа значения Z_m^a для составов Bas_0 и Bas_1 совпадают в пределах полученных доверительных интервалов. В тоже время для состава Bas_2 эти значения в 1.5 – 2.0 раза больше. Снижение дисперсности ПХА (состав Bas_4) приводит к увеличению значения Z_m^a на ~ 20%. В тоже время использование только мелкой фракции ПХА (состав Bas_3) имеет следствием падение этого параметра в ~ 1.5 раза.

Следует отметить, что полученный результат, заключающийся в подавлении процесса агломерации с ростом давления, находится в соответствии с закономерностями горения твердых топлив на базе активного связующего [13]. Однако, если для твердых топлив при переходе в область высоких давлений имеет место практически полное подавление процесса агломерации, то для пастообразных топлив происходит только в той или иной мере уменьшение интенсивности этого процесса. Отметим, что использование только крупной фракции ПХА (состав Bas_4), а, следовательно, и увеличение размера «карманов» приводит к значительному уменьшению падения интенсивности процесса агломерации с ростом давления.

Интенсификация образования каркасного слоя для состава Bas_2 в сравнении с составом Bas_1 имеет следствием и рост вовлеченности металлического горючего в агломерационный процесс. Близость характеристик процесса агломерации для составов Bas_0 и Bas_1, которые существенно отличаются уровнем скорости горения, позволяют полагать, что формирование КС определяется только структурой топлива и наличием добавок. Изменение параметров структуры топлива вследствие трансформации дисперсности ПХА (составы Bas_3 и Bas_4) приводит к изменению количества структурных образований («карманов»), в пределах которых имеет место образование КС, а, следовательно, и агломератов.

Содержание оксида в составе агломератов является сравнительно высоким и имеет тенденцию увеличения с ростом давления (рис. 3). Параметр η для всех составов имеет близкое значение. (Фиксируется пересечение границ доверительных интервалов.) Этот параметр при давлении 1.0 МПа составляет величину ~0.35, а при давлении 6.0 МПа – ~0.55.

Дисперсность агломератов с ростом давления имеет тенденцию увеличения, среднемассовый размер несколько уменьшается (рис. 4). Следует отметить, что для составов Bas_0 и Bas_1 этот размер агломератов близок во всем диапазоне исследованных давлений (рис. 4). Для состава Bas_2 размер агломератов в области низких давлений имеет меньшее значение (рис. 4). Изменение дисперсности ПХА (составы Bas_3 и Bas_4) имеет следствием и изменение размера агломератов (рис. 4). Функции $f_m(D)$ для всех составов имеют одномодальный характер (рис. 5).

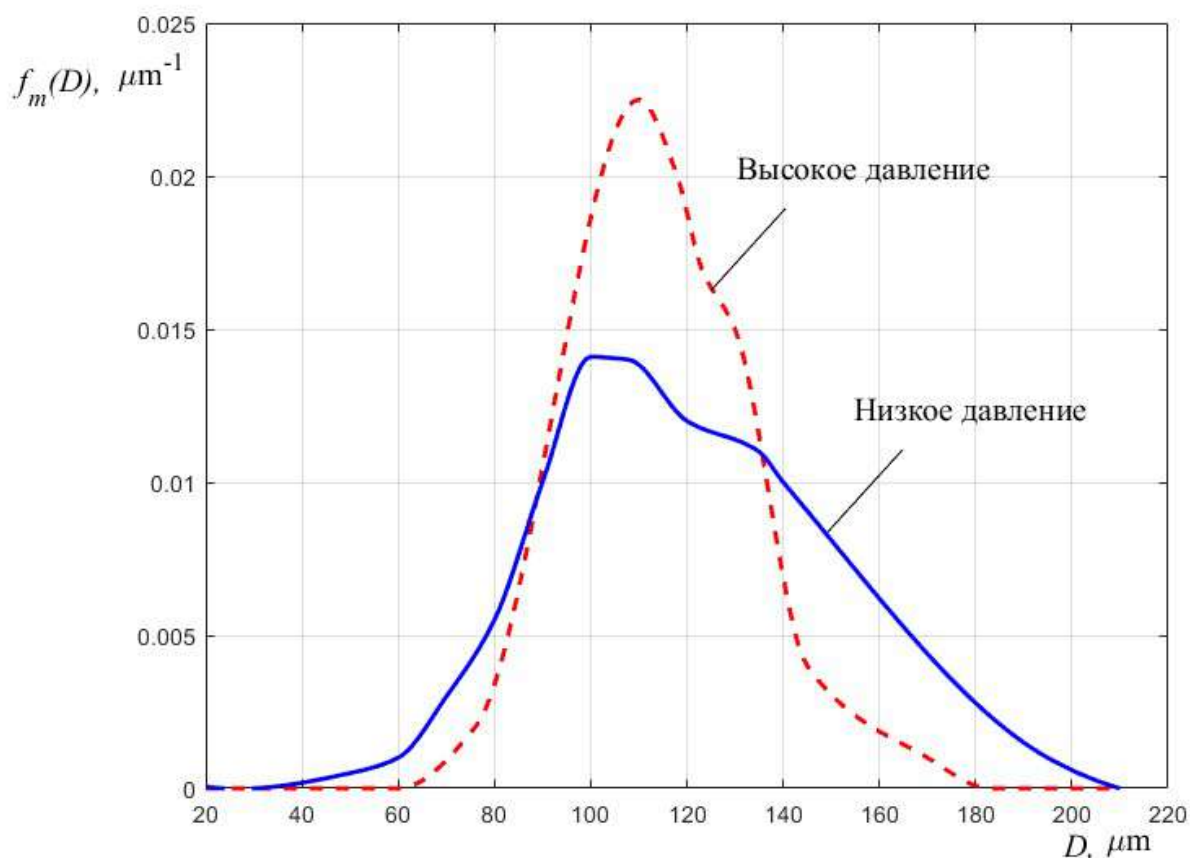


Рис. 5. Функции $f_m(D)$ для состава Bas_1

Морфологические свойства агломератов описаны в работе [7]. Отличительной особенностью агломератов при горении данного типа топлив является образование «промежуточных» агломератов.

3. Физическая картина процесса горения

Рассмотрим общие представления о явлениях, имеющих место в области горения исследуемых топлив.

Особенностью этих топлив является то, что основные компоненты способны к самостоятельному горению. В этой связи их можно представить состоящими из трех условных топлив (УТ):

- топливо, состоящее из связующего, металлического горючего и мелкой фракции ПХА (гомогенное топливо);
- топливо, состоящее из гомогенного топлива и крупной фракции ПХА (гетерогенное топливо);
- топливо, в качестве которого выступает октоген (монотопливо).

Содержание этих топлив в составе пастообразного топлива определяется его структурой. Для ее описания могут быть использованы такие понятия как «карман» и «межкарманный мостик» (МКМ) [14]. Исходя из общих

представлений об этих структурных образованиях, можно полагать, что первое УТ входит в состав МКМ, а второе – в состав «карманов». Если для первого УТ определяющим для процесса горения является гомогенное пламя, то для второго УТ уместно говорить о влиянии как гомогенного, так и диффузионного пламени. Существенной особенностью второго УТ является возможность образования каркасного слоя, а, следовательно, и агломератов. Свойства КС определяют характеристики процесса агломерации и оказывают влияние на скорость горения [8]. Таким образом, особенности горения условных топлив и массовые доли этих топлив определяют как закон скорости горения, так и реализацию процесса агломерации.

При использовании алгоритмических и программных средств, разработанных ранее [14], для всех исследованных составов проведено определение массовой доли «карманов» в композиции связующее – металлическое горючее (Z_p) и среднемассового размера этих структурных образований (D_{43p}) (табл. 2). (При проведении расчетов считалось, в формировании «карманов» участвуют частицы как ПХА, так и НМХ.)

Таблица 2. Характеристики структуры топлив

№ п/п	Состав	Z_p	D_{43p} , мкм
1	Bas_0, Bas_1, Bas_2	0.7	104
2	Bas_3	0.57	90
3	Bas_4	0.56	146

3.1. Закон скорости горения

Результаты экспериментов свидетельствуют о существенном влиянии свойств связующего на горение пастообразных топлив. Действительно, модификация связующего посредством введения МФС позволяет увеличить скорость горения почти в три раза [7]! В этой связи для оценки влияния различных факторов на скорость горения уместно рассматривать первые два УТ. Схематично область горения этих топлив показана на рис. 6.

Первое топливо – гомогенное топливо, для оценки скорости горения которого (r_{bl}) могут быть использованы традиционные подходы [15]. В соответствии с ними скорость горения определяется интенсивностью подвода тепла от пламени (q_{hf}) и затратами тепла в единицу времени на газификацию конденсированной фазы ($\dot{\Delta H}_c$). Величина q_{hf} зависит от характеристик гомогенного пламени, которые определяются составом топлива. По мере

увеличения содержания мелкой фракции ПХА возрастает и температура в зоне пламени. Очевидна зависимость q_{hf} от давления, которая возрастает по мере увеличения порядка химических реакций в газовой фазе. Это имеет следствием рост зависимости скорости горения от давления ($r_{bl}(P)$). Можно ожидать, что модификация связующего приводит к уменьшению величины $\dot{\Delta H}_c$.

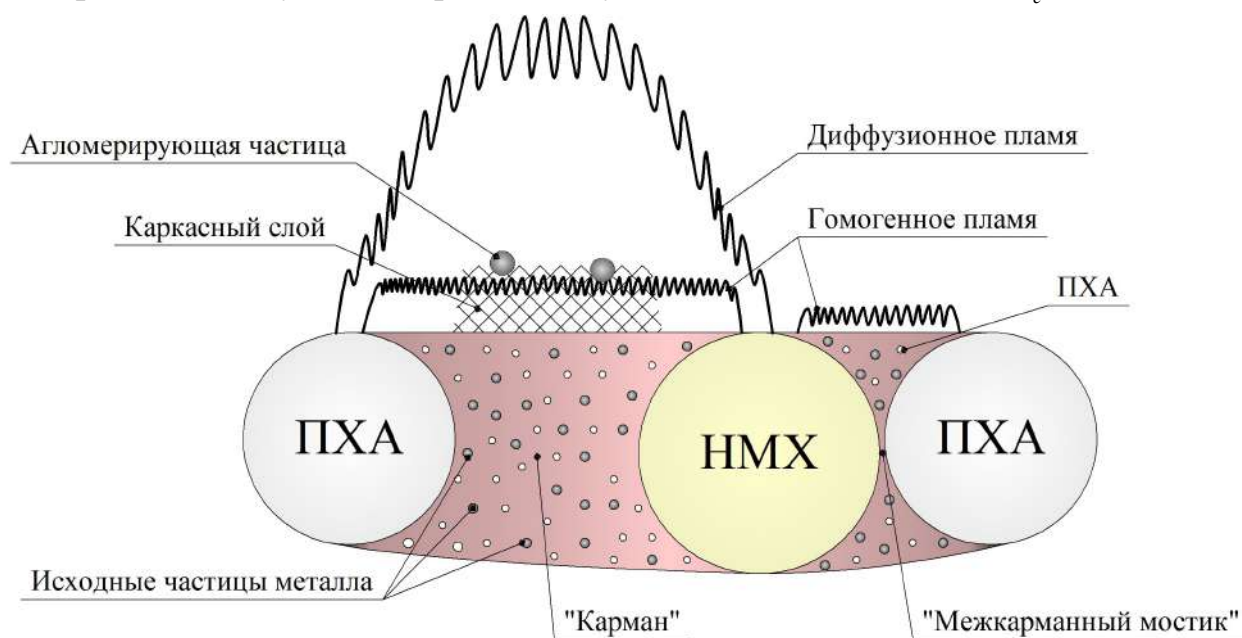


Рис. 6. Схема области горения

Отличительной особенностью горения второго УТ является появление дополнительных источников тепловыделения и изменение способов подвода тепла к конденсированной фазе. К основным источникам можно отнести диффузионное пламя и горение металла в пределах КС. Величина теплового потока от этого пламени (q_{df}) практически не зависит от давления и в существенной мере определяется размером частиц окислителя. В пределах КС горение металла осуществляется в гетерогенном режиме [8]. В этом режиме сгорает значительная доля металла. (Массовая доля оксида в составе агломератов является значительной.) Это горение в основном осуществляется в присутствии жидкого оксида и скорость горения, а, следовательно, и интенсивность подвода тепла (q_{mb}) в несущественной мере зависит от давления [16].

Воспользуемся идеологией BDP модели (модели конкурирующих пламён) [17] для оценки скорости горения второго УТ.

$$r_{bl} \sim (1 - \xi) \cdot q'_{hf} + \xi \cdot (q_{mb} + q''_{hf}) + q_{df} \quad (1)$$

Где:

ξ - доля поверхности «кармана», на которой находится каркасный слой;

q'_{hf}, q''_{hf} - величина q_{hf} при наличии и отсутствии КС.

Отметим, что в случае присутствия КС металлическое горючее участвует в формировании агломератов и не оказывает влияния на q_{hf} , т.е. $q'_{hf} > q''_{hf}$.

Скорость горения совокупности двух условных топлив можно оценить с помощью следующего соотношения [9].

$$r_b \sim \frac{1}{\gamma_1/r_{bI} + \gamma_2/r_{bII}} \quad (2)$$

Где:

γ_1, γ_2 – объемные доли первого и второго УТ.

Воспользуемся приведенными выше рассуждениями для анализа влияния рецептурных решений на закон скорости горения.

Модификация связующего посредством введения МФС приводит к увеличению скорости горения и некоторому росту показателя ν (сравним составы Bas_0 и Bas_1). Скорость горения возрастает более чем в 2 раза, показатель ν изменяется от ~ 0.59 до ~ 0.7 (рис. 1). Для составов Bas_0 и Bas_1 параметры структуры остаются неизменными. Учитывая характеристики процесса агломерации (рис. 2), можно считать близкими и зависимости $\xi(P)$. Таким образом, можно полагать, что фиксируемые закономерности связаны с уменьшением параметра ΔH_c .

Введение добавки, обеспечивающей интенсификацию образования КС (сравним составы Bas_1 и Bas_2), приводит к возрастанию роли КС при формировании скорости горения в условиях постоянства параметров структуры (имеет место рост параметра ξ). Влияние КС связано со сгоранием металла в пределах этого слоя. Кроме того, можно предположить наличие каталитического эффекта элементов КС для газофазных реакций высокого порядка. Указанные явления приводят к падению зависимости скорости горения от давления.

Изменение соотношения между мелкой и крупной фракциями ПХА (сравним составы Bas_2 и Bas_3 - Bas_4) имеет следствием и изменение структуры топлива (табл. 2). Своеобразие ситуации заключается в том, что при использовании только крупной фракции ПХА имеет место падение массовой доли «карманов». Данное обстоятельство связано с исчезновением мелкой фракции этих структурных образований, которые образуются сравнительно мелкими частицами ПХА. Вследствие этого с одной стороны происходит уменьшение количества объектов, горение которых связано с реализацией диффузионных эффектов, а с другой – к падению значения q_{df} .

Таким образом, снижение дисперсности ПХА (состав Bas_4) приводит к росту показателя ν и падению скорости горения.

3.2. Процесс агломерации

Закономерности процесса агломерации связаны с особенностями каркасного слоя. Наличие или отсутствие этой структуры, а также ее свойства определяют количество агломератов и их характеристики [18].

Используемое связующее (ХПЭПА-22Э) относится к классу активных связующих. Ранее было показано применительно к твердым топливам, что при использовании подобных связующих при увеличении давления происходит подавление образования углеродистого каркаса, а, следовательно, и КС [13]. Для рассматриваемых топлив данная ситуация также реализуется, однако является существенно менее выраженной. Было высказано предположение, что это обстоятельство является следствием меньшей активности связующего [7]. Кроме того было показано, что на возможность образования КС оказывает влияние и размер таких структурных образований как «карман». По мере уменьшения этого размера можно говорить о снижении вероятности образования КС. В этой связи характерен вид зависимости $Z_m^a(p)$ для состава Bas_4 (рис. 2). Для данного состава дисперсность «карманов» является наиболее низкой (табл. 2), и, как следствие, параметр Z_m^a в исследованном диапазоне давлений изменяется незначительно.

В целом полученные результаты позволяют говорить о реализации «карманного» механизма агломерации, т.е. механизма в соответствии с которым в пределах каждого «кармана» образуется *один агломерат*. Основанием для подобного утверждения является следующее. Во-первых, это – одномодальный вид функции плотности распределения агломератов по размерам (рис. 4). Во-вторых, связь дисперсности агломератов с дисперсностью «карманов» (по мере увеличения размера «карманов» увеличивает и размер агломератов (рис. 4, табл. 2)). Однако этот механизм отличается от соответствующего механизма, использовавшегося для описания процесса агломерации при горении твердых топлив («классического карманного» механизма) [19]. Своеобразие, как указывалось выше, заключается в том, что не вся поверхность «кармана» участвует в формировании КС, а, следовательно, и агломератов. Следствием этого обстоятельства и является образование «промежуточных» агломератов при горении топлив исследованного типа [7]. Доля «карманов», вовлеченных в формирование КС, которая коррелируется с величиной параметра ξ в соотношении (1), зависит от их размера и величины давления. Она возрастает по мере уменьшения давления и увеличения размера этих структурных образований. Кроме того, на эту величину оказывают

влияние добавки, способствующие образованию КС. Применительно к исследованным составам подобной добавкой является активированный уголь.

Значительное содержание оксида в составе агломератов дает основание предположить, что свойства КС соответствуют свойствам топливам класса А, т.е температура воспламенения металла ниже температуры разложения углеродистых элементов [18]. Применительно к этим топливам значительная доля металла сгорает в пределах КС в гетерогенном режиме, что приводит к насыщению КС жидкими металлом и оксидом, росту сил адгезии, удерживающих агломерирующие частиц на верхней поверхности КС и, в конечном итоге, к реализации описанного выше механизма агломерации.

Заключение

В результате выполненного исследования получены следующие основные результаты.

1. Для высокоэнергетического пастообразного топлива получен набор экспериментальных данных по влиянию рецептурных решений на закон скорости горения и характеристики процесса агломерации.

2. Определены способы рецептурного управления законом скорости горения этого топлива, не изменяющие в существенной мере его энергетические характеристики. Эти способы обеспечивают значительное изменение скорости горения по абсолютной величине и позволяют изменять зависимость скорости горения от давления в широких пределах. Показано, что определяющее влияние на скорость горения топлива оказывает горение связующего.

3. Определены закономерности формирования каркасного слоя (КС) при горении пастообразного топлива, оказывающие существенное влияние как на скорость горения, так и процесс агломерации. Показано, что эти закономерности в существенной мере определяются структурой топлива. По мере увеличения размера таких структурных образований как «карман» и уменьшения давления возрастает вероятность образования КС. Кроме того, введение добавок способно интенсифицировать формирование КС. Свойства КС соответствуют ситуации, при которой температура воспламенения металла меньше температуры разложения углеродистых элементов. Для этой ситуации характерно существенное сгорание металла в пределах КС в гетерогенном режиме, насыщение КС жидкими металлом и оксидом.

4. Установлены закономерности процесса агломерации применительно к пастообразным топливам. Определены характеристики этого процесса в зависимости от вводимых добавок и давления. Показано для этих топлив имеет место реализация своеобразного «карманного» механизма агломерации. Его

характерной особенностью является то, что в формировании агломератов участвует только часть «кармана», в пределах имеет место образование КС.

Полученные результаты отличаются новизной и могут служить основой для создания высокоэффективных двигателей на пастообразном топливе.

Литература

1. Животов Н.П. Сорокин В. А, Францкевич В.П., Козлов В.А., Суриков Е.В., Фельдман В.Д., Абашев В.М., Черваков В.В., Шаров М.С., Яновский Л.С. Ракетно-прямоточные двигатели на твёрдых и пастообразных топливах. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 350 с.
2. Беляев Н.М., Белик Н.П., Уваров Е.И. Реактивные системы управления космическими летательными аппаратами. – М.: Машиностроение, 1979.
3. Luigi T. DeLuca, Toru Shimada, Valery P. Sinditskii, Max Calabro, and Anthony P. Manzara. An Introduction to Energetic Materials for Propulsion // In “Chemical Rocket Propulsion. A Comprehensive Survey of Energetic Materials”, pp. 3-59, Springer, 2017.
4. Бабук В.А., Куклин Д.И., Куклина К.Н., Нарыжный С.Ю. Проблема шлакообразования в двигателях на пастообразном топливе // *Горение и взрыв*, №2, 2023.
5. Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я., Гладышев А.И., Булавский А.С. Состояние и направления разработки пастообразных топливных композиций для прямоточных воздушно-реактивных двигателей ракетных и артиллерийских систем // *Известия РАН*. – 2022. – В. 121, №1. – С. 121-127.
6. Бабук В.А., Куклин Д.И., Нарыжный С.Ю., Низяев А.А. Закономерности горения пастообразных конденсированных систем // *Горение и взрыв*, №1, 2023, с. 71-76.
7. Бабук В.А., Куклин Д.И., Нарыжный С.Ю., Низяев А.А. Пастообразные топлива и закономерности их горения // *Физика горения и взрыва*. – 2023. – Т. 59, № 2, с. 125-132.
8. Бабук В.А., Будный Н.Л., Куклин Д.И., Нарыжный С.Ю., Низяев А.А. Промежуточные структуры в процессе горения высокоэнергетических конденсированных систем // *Физика горения и взрыва*. – 2022. – Т. 58, № 4. – с. 16-23.
9. G. Lengelle, J. Duterque, and J. F. Trubert. Physico-Chemical Mechanisms of Solid Propellant Combustion // “Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics”, ed. by V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren, Progress in Astronautics and Aeronautics. – 2000. – V. 185. P. 287-334.

10. Денисюк А.П., Шевелев Ю.Г., Русин Д.Л., Шумский И.В. Влияние гексогена и октогена на эффективность действия катализаторов горения баллиститных порохов // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 77-83.
11. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Сизов В.А., Меркушкин А.О. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности горения низкокалорийных порохов // *Горение и взрыв*. – 2017. – Т. 10, № 1. – С. 59–63.
12. Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха // *Доклады Академии наук*. – 2018. – Т. 483, № 6. – С. 628–630.
13. Valery A. Babuk, Ildar N. Dolotkazin, Andrey A. Glebov. Burning Mechanism of Aluminized Solid Rocket Propellants Based on Energetic Binders // *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. – 2005. – V. 30, No 4. – P. 281-290.
14. Бабук В.А., Низяев А.А. Моделирование структуры смесевых твердых топлив и проблема описания процесса агломерации // *Физическая химия и мезоскопия*. – 2014. – Т. 16, №1. – С. 31-42.
15. Merrill W. Beckstead, Karthik Puduppakkam, Piyush Thakre, Vigor Yang. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2007. – 33. – P. 497–551.
16. Valery Babuk, Ildar Dolotkazin, Alexey Gansov, Andrey Glebov, Luigi T. DeLuca, and Luciano Galfetti. Nanoaluminum as a Solid Propellant Fuel // *Journal of Propulsion and Power*, 2009, V. 25, No. 2, pp. 482-489.
17. M.W. Beckstead, R.L. Derr, and C.F. Price. A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames. *AIAA J.*, 1970, v. 8, No 12, pp. 2200–2207.
18. Valery A. Babuk. Formulation Factors and Properties of Condensed Combustion Products // *Chemical Rocket Propulsion. A Comprehensive Survey of Energetic Materials*. – 2017. – P. 319-341. – Springer.
19. Бабук В.А., Будный Н. Л., Ивоненко А. Н., Низяев А. А. Моделирование характеристик конденсированных продуктов в камере сгорания // *Физика горения и взрыва*, т. 54, №3, 2018, с. 55-63.

Газификация парафина при высокоскоростном обдуве горячим воздухом

А.Б. Кискин, В.Е. Зарко

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СОРАН, Новосибирск, Россия

Аннотация. Интерес к гибридным и прямоточным реактивным двигателям требует применения соответствующих высокоэнергетических систем/компонентов. В условиях высокоскоростного обдува стандартные компоненты ракетных топлив имеют относительно низкую скорость газификации. В качестве альтернативы предлагается использовать парафины и композиции на их основе. Парафины - высокоэнергетические углеводороды имеющие низкую температуру плавления ведущую к высокой скорости газификации в условиях высокоскоростного обдува. Приводятся результаты экспериментального исследования скоростных характеристик смесей парафина с различными добавками в условиях интенсивного обдува горячим воздухом при давлении 1 МПа. В качестве 10% добавки использовались стеариновая кислота, наноалюминий "Алекс", гидрид алюминия AlH_3 , В и механоактивированный борид алюминия AlB_2 . Исследование проводилось на образцах цилиндрической формы с центральным каналом. С помощью СВЧ датчика оригинальной конструкции в экспериментах измерялась текущий диаметр образца в реальном времени с последующим расчётом линейной скорости газификации. Также проводились измерения параметров газового потока и температурного профиля в ж-фазе. На основе полученных данных сформулирована физико-математическая модель газификации парафинового топлива при обдуве горячим воздухом.

Ключевые слова: парафин, топливо, газификация, унос, микроволны

Введение

В настоящее время ширится интерес к гибридным и прямоточным реактивным двигателям, что, в свою очередь, привело к поиску соответствующих этим задачам высокоэнергетических компонентов. Стандартные компоненты ракетных топлив в условиях высокоскоростного обдува имеют недостаточную скорость газификации. Одно из направлений поиска заключается в использовании парафинов и композиций на их основе. Парафины - высокоэнергетические углеводороды с температурой плавления 50 - 80⁰С. Это свойство способствует повышенной скорости газификации в условиях высокоскоростного обдува.

Как правило, эксперименты по измерению скорости газификации проводятся на образцах с центральным цилиндрическим каналом в который подаётся поток окислителя. Скорость газификации определяют по изменению массы образца или диаметра центрального канала за время горения [1]. Полученная таким способом характеристика является весьма усреднённой. При измерении массы эксперимент разбивают на интервалы для взвешивания после принудительного гашения, однако сокращение времени продувки окислителем приводит к увеличению влияния таких нестационарных стадий как зажигание и погасание, что влияет на точность измерения скорости. Методика

видеорегистрации [2,3] центрального канала камерой по центру оптической оси имеет лучшее разрешение по времени с присущими методу съёмки на просвет ограничениями и невысокой частотой оцифровки.

Экспериментальная установка

В данной работе представлены результаты начальных исследований газификации парафиновых композиций при давлении 10 атм с помощью принципиально нового СВЧ датчика резонаторного типа [4,5]. Измерительная зона датчика представляет собой цилиндрический канал диаметром 20 мм и длиной 20 мм, где создаётся осесимметричное электромагнитное поле однородное в продольном направлении. Изменение в этой зоне массы диэлектрика, каковым является исследуемый образец, приводит к изменению резонансной частоты. Исследуемые парафиновые образцы имели форму цилиндра длиной 40 мм и диаметром 14 мм с центральным каналом 6 мм. Перед установкой в датчик они помещались в пластиковую трубку внешним диаметром 20 мм и внутренним 14 мм. Калибровка датчика показала, что в диапазоне диаметров центрального канала парафинового образца 6 - 14 мм изменение уровня сигнала на выбранной специальным образом фиксированной частоте линейно связано с диаметром канала.

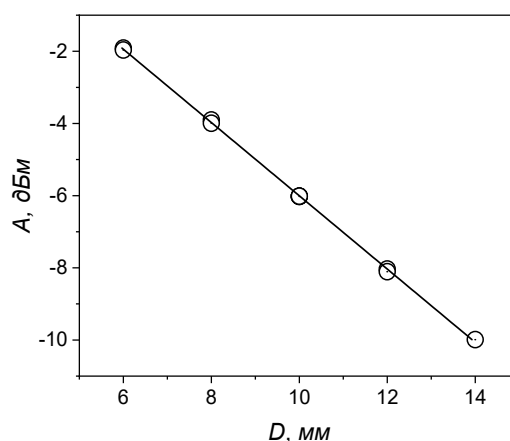


Рис. 1. Калибровочная зависимость сигнала СВЧ датчика от диаметра D канала для парафина марки П2.

На рис. 2 представлен разрез центральной части экспериментальной установки состоящей из СВЧ датчика и системы подачи горячего воздуха с температурой до 200 - 240 °С при давлении 10 атм. Парафиновый образец плотно прилегает к стенкам охранной пластиковой трубки из слабо поглощающего диэлектрического вещества. Трубка является стенками камеры повышенного давления. На выходном торце трубки укреплен сопловой блок. Массовый расход газа задаётся установкой сопла соответствующего диаметра. Использовались три сопла диаметрами 3, 4 и 5 мм, что обеспечивало массовый расход воздуха соответственно ~ 10, 21 и 33 г/с. В предсопловом объёме установлены датчики давления и температуры. Производится одновременная регистрация сигналов давления, температуры на впуске, по центру газового потока вблизи сопла и сигнала резонаторного датчика СВЧ. При последующей обработке сигнал СВЧ датчика преобразуется в соответствии с градуировкой (рис. 1) в зависимость диаметра канала от времени. Дифференцируя полученную зависимость, получаем линейную скорость газификации. Измерения сигнала датчика СВЧ производятся с точностью 0.01 дБм и временным разрешением не хуже 0.2 мс.

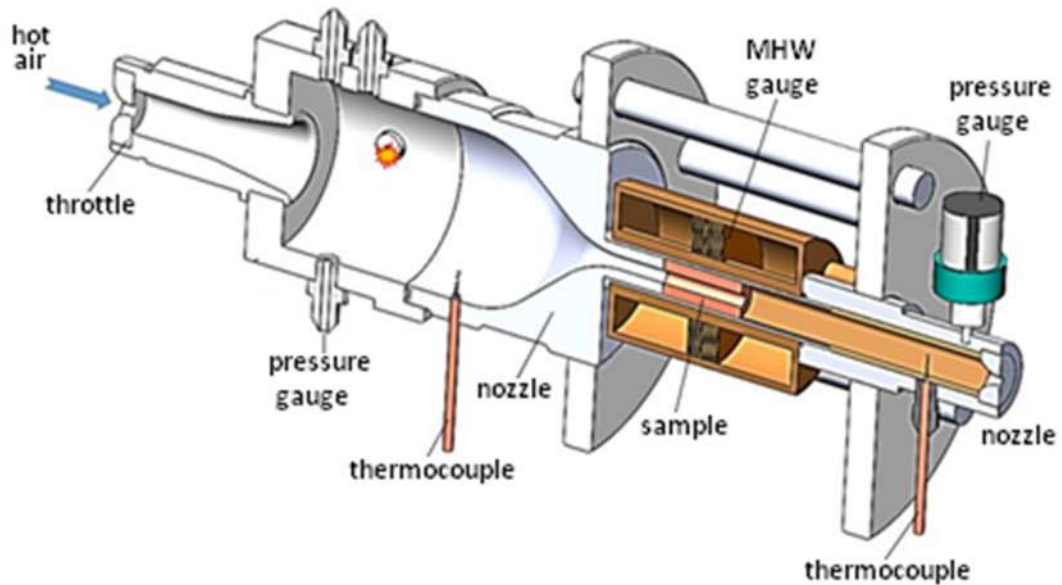


Рис. 2. Общий вид газодинамической установки для продувки образца и регистрации СВЧ сигнала.

Амплитуда собственных (электрических) шумов в регистрирующем СВЧ тракте составляет ~ 0.0035 дБ. Полная амплитуда изменения сигнала по мере газификации образца ~ 8 дБм. Опыт работы показал, что качество результатов зависит, главным образом, от качества образцов, их однородности по объёму и от того, насколько близко к цилиндрической геометрии выдерживается конфигурация внутреннего канала в процессе газификации. Отметим, что во время эксперимента образец эффективно защищает стенки охранной трубки и СВЧ датчик от нагрева вплоть до последнего момента.

Образцы

Опыты проводились на образцах чистого парафина П2 (ГОСТ 23683-89, массовая доля масла не более 1.8%) и образцах П2 с добавками 10% стеариновой кислоты, наночастиц алюминия (Алекс), аморфного бора, AlH_3 и механоактивированного AlB_2 . Механическую активацию (МА) смеси алюминия и бора проводили в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см^3 . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м/с^2 (40 g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе, заполненном аргоном. Время активации составляло 5 мин. Образцы с добавками стеариновой кислоты либо гидроксида алюминия имели температуру плавления $50 \div 50.5$ °С, остальные образцы, в том числе чистый П2 имели температуру плавления $51.5 \div 52.5$ °С.

Рис. 3. Пример записи сигнала СВЧ датчика. Продувка образца П2. Диаметр сопла 4 мм.

Рис. 4. Линейная скорость газификации образца П2. Диаметр сопла 4 мм.

Эксперименты

На рис. 3 представлен пример регистрации процесса газификации при продувке образца П2. Продувка осуществлялась горячим воздухом при диаметре выпускного сопла 4 мм. Давление в камере 10 атм, расход газа 21 г/с. После дифференцирования получаем график скорости газификации/уноса (рис. 4). Начальный участок графика с повышенной скоростью уноса соответствует стадии установления динамики воздушного потока. В конце эксперимента по мере уменьшения слоя парафина может происходить резкий срыв остатков вещества потоком газа, что проявляется скачкообразным изменением скорости уноса. Для дальнейшего анализа переходные процессы в начале и в конце эксперимента не учитывались. Выбиралась стадия установившегося режима продувки, наблюдающаяся при изменении диаметра канала от 8 - 9 мм до 12 - 13 мм. Пример величин температур газа подаваемого и вблизи сопла представлен на рис. 5. Результаты численного моделирования показывают, что за температуру газа по центру потока в канале образца можно брать полусумму вышеназванных температур.

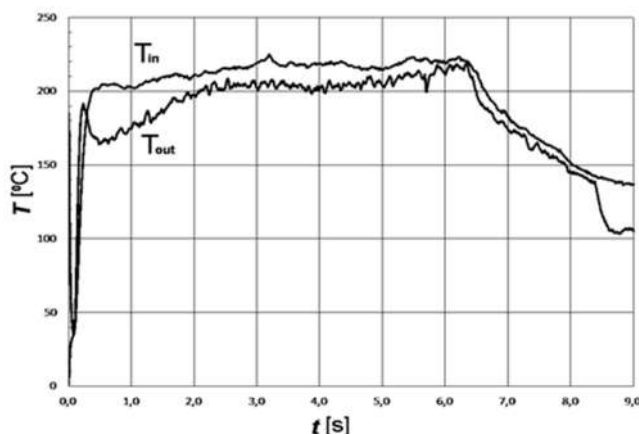


Рис. 5. T_{in} - температуры газа на входе в камеру и T_{out} - вблизи сопла.

На рис. 6 для различных диаметров выпускного сопла представлена зависимость скорости газификации по мере увеличения внутреннего канала, а на рис.7 зависимость от интенсивности потока обдувающего газа.

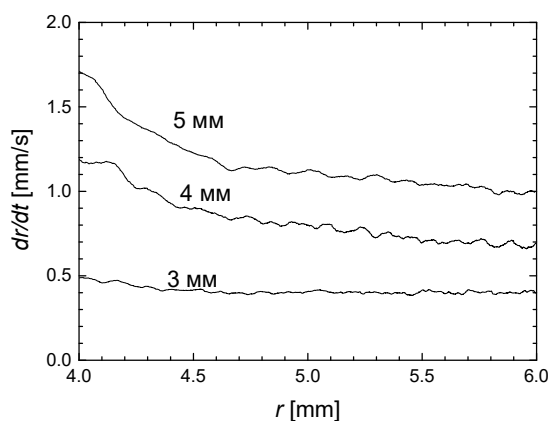


Рис. 6. Линейная скорость газификации образца П2 в зависимости от радиуса канала при давлении 10 атм и различных диаметрах сопла.

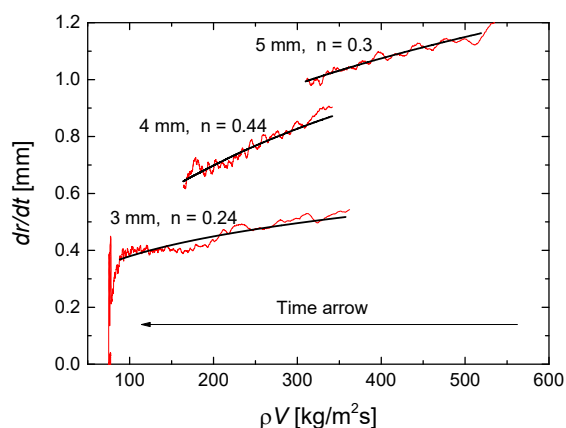


Рис. 7. Скорость газификации образца П2 в зависимости от плотности потока воздуха при давлении 10 атм и различных соплах.

Правый край на кривых рис. 7 соответствует началу опыта. В процессе продувки диаметр канала увеличивается и скорость потока снижается. В литературе принято аппроксимировать данные зависимости скорости газификации от массового потока в виде степенной зависимости $dr/dt \sim (\rho v)^n$. Гладкие кривые на рисунке - это результат аппроксимации экспериментальных данных такой зависимостью. Величины параметра n приведены на рис. 7 и в таблице 1. Как правило они отличны от значения 0.8 - теоретического для процесса горения полимеров в окислительном газовом потоке. Значение $n = 0.8$ реализуется при самоподдерживающемся горении продуваемых кислородом парафиновых образцов. В данном исследовании горение парафиновых паров и аэрозоля не происходит в связи с низкой температурой воздушного потока. В таблице 1 приведены значения n для все вариантов добавок.

Таблица 1. Параметр n зависимости $dr/dt \sim (\rho v)^n$ для всех типов образцов.

D_{nozzle}	3 mm	4 mm	5 mm
Тип			
П2	0.24	0.44	0.3
П2 + С	-	0.24	0.29
П2 + AlH_3	0.39	0.49	0.2
П2 + Alex	0.43	0.43	0.23
П2 + В	0.57	0.45	0.71
П2 + AlB_2	0.73	0.93	0.91

Новым фактом в полученных результатах является несовпадение скоростей уноса dr/dt в опытах с разными диаметрами сопла при одинаковых уровнях ρv , что видно на рис. 7 и в таблице 2.

Табл. 2. Величина скорости уноса в , мм/с при двух значениях массовой плотности потока газа ρv при различных диаметрах D сопла.

D [мм]	3	4	5	4	5
ρv [кг/м ² с]	200	200	200	500	500
П2, мм/с	0.5	0.85	-	-	1.15
П2 + С, мм/с	0.55	0.75	1	0.85	1.15
П2 + AlH ₃ , мм/с	0.65	0.9	1.2	1.0	1.45
П2 + Alx, мм/с	0.45	0.6	1.1	0.75	1.15
П2 + В, мм/с	0.4	0.45	1.1	0.5	1.5
П2 + AlB ₂ , мм/с	0.55	0.85	1.5	0.9	2.1

Это связано с тем, что данные по скоростям газификации при одинаковых уровнях ρv соответствуют разным диаметрам внутреннего канала, а значит, и разным условиям теплообмена на поверхности. Численное моделирование показывает, что увеличение радиуса канала при фиксированной интенсивности газового потока ρv ведёт к существенному увеличению теплового потока в к-фазу (рис. 8), поскольку растёт суммарный расход горячего газа.

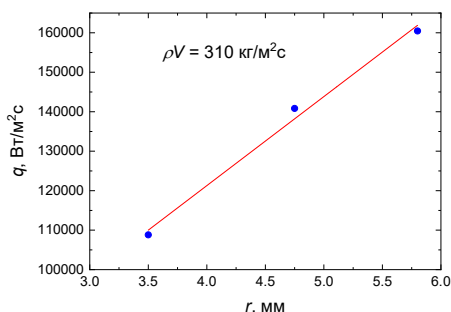


Рис. 8. Тепловой поток из газа при фиксированном $\rho v = 310$ кг/м²с. Давление 10 атм.

Отдельно (без СВЧ регистрации) проведены температурные измерения с термопарой изначально расположенной в к-фазе с последующим выходом в газ. На рис. 9 представлен пример термопарной записи в образце П2 с добавкой 10% стеариновой кислоты (П2 + С) при обдуве газовым потоком температурой ~ 210 °С. На графике температуры заметно резкое изменение наклона в районе значения 82 °С, соответствующее выходу термопары в газовый поток. В этом опыте термопара изначально была заглублена на ~ 0.3 мм под поверхность образца. С выходом термопары в газ возрастают колебательные возмущения, что обусловлено турбулентным характером течения.

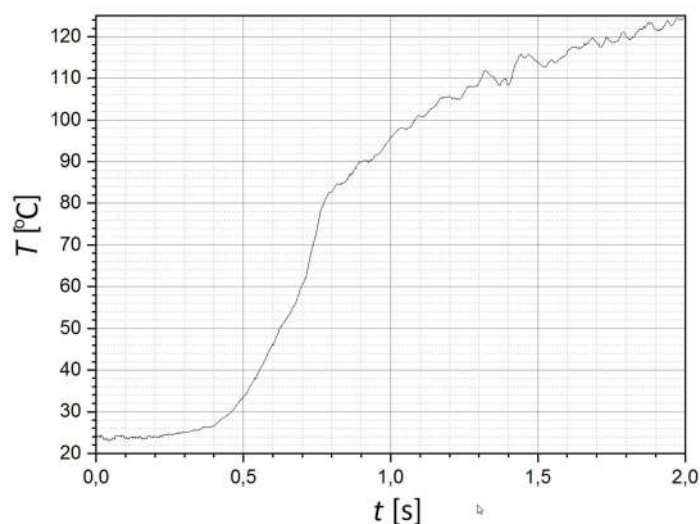


Рис. 9. Пример записи температуры в образце П2 + С.
Температура воздуха = ~ 210 °С, $P = 10$ атм, сопло 3 мм.

Измерения температурных профилей на образцах П2 + С показали, что температура поверхности T_s не превосходит 100 °С. Поскольку процесс испарения составляющих парафин углеводородов начинается при ~ 170 °С, то его не учитываем в дальнейшем рассмотрении. В работе [6] рассматривается перенос расплава течением по поверхности, однако при $\rho v > 100$ $\text{kg/m}^2\text{s}$ этот фактор становится несущественным. Таким образом, работает аэрогидромеханический механизм дестабилизации поверхности расплавленного слоя, сопровождающийся его разрушением и капельным уносом. Вязкость парафина падает с ростом температуры. Чем меньше вязкость, тем интенсивнее процесс уноса при заданном ρv . Для фиксированного значения ρv скорость уноса выше при большем диаметре канала за счёт более интенсивного нагрева, что реализуется при большем диаметре сопла. Именно эту зависимость демонстрируют данные в таблице 2. Видно, что с увеличением калибра сопла скорость уноса растёт при одинаковой интенсивности потока газа. Унос также усиливается с ростом интенсивности потока газа с 200 до 500 $\text{kg/m}^2\text{s}$. Как правило добавки порошка увеличивают вязкость смеси, что должно приводить к снижению скорости уноса. При малых интенсивностях обдува и средних тепловых потоках именно так ведут себя П2 + Alex и П2 + В, но не П2 + AlN_3 и П2 + AlB_2 . При максимально мощном воздействии скорость уноса у всех образцов с добавками порошков (практически инертных при этих температурах) выше чем у парафина и парафина со стеарином, лишь добавка Alex никак не повлияла. При диаметре сопла 5 мм наибольшую скорость уноса имеют образцы П2 + AlB_2 . Для детального анализа результатов измерений необходимо получить данные по вязкости парафиновых композиций.

Оценка теплообмена

В условиях проведённых экспериментов интенсивность процесса уноса расплава горячим воздушным потоком определяется в первую очередь вязкостью жидкости и ρv . В меньшей степени влияет поверхностное натяжение. Как вязкость, так и величина поверхностного натяжения определяются температурой поверхностного слоя T_s . Давление в нашем случае постоянно, таким образом $\frac{dr}{dt} = f(\rho v, T_s)$. Оценим баланс тепла на обдуваемой поверхности в предположении квазистационарности режима газификации.

Считаем процесс прогрева к-фазы одномерным, поскольку толщина прогретого слоя много меньше радиуса внутреннего канала. Тогда для двухкомпонентного состава П + С запишем баланс тепла на поверхности газификации:

$$\delta_p \rho_c u [c_{cp}(T_{mp} - T_0) + Q_{mp} + c_{mp}(T_s - T_{mp})] + (1 - \delta_p) \rho_c u [c_{cst}(T_{mst} - T_0) + Q_{mst} + c_{mst}(T_s - T_{mst})] = h(T_g - T_s)/2$$

$$T_s > T_{mst} > T_{mp}, \quad u = \frac{dr}{dt}, \quad \rho_c u \equiv const, \quad \rho_c = \frac{\rho_p \rho_{st}}{\delta_p \rho_{st} + (1 - \delta_p) \rho_p}$$

где h - коэффициент турбулентного теплообмена, c - теплоёмкость δ_p - массовая доля парафина. Индексы: c - к-фаза твёрдая, m - расплав, g - газ, s - поверхность, 0 - начальный, p - парафин, st - стеарин. Из уравнения баланса найдём температуру поверхности:

$$T_s = \{0.5hT_g - \delta_p \rho_c u [c_{mp}T_{mp} - c_{cp}(T_{mp} - T_0) - Q_{mp}] + (1 - \delta_p) \rho_c u [c_{mst}T_{mst} - c_{cst}(T_{mst} - T_0) - Q_{mst}]\} / \{0.5hT_g + \rho_c u [\delta_p c_{mp} + (1 - \delta_p) c_{mst}]\}, \quad (1)$$

$$h = \lambda_g Nu D^{-1}. \quad (2)$$

Здесь λ_g - теплопроводность газа, D - диаметр канала. В нашем случае обычно используемое при турбулентном теплообмене охлаждающегося газа соотношение $Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.3}$ не подходит, поскольку это выражение справедливо для области удалённой от начала трубы на расстояние 50 калибров и более. В работе [7] экспериментально получена зависимость числа Нуссельта от расстояния x от входной части трубы

$$Nu = 0.05607 Re^{0.73} \left(\frac{x}{D}\right)^{-0.548 Re^{-0.167}}. \quad (3)$$

На рис. 10 представлен пример расчёта по соотношениям (1) - (3) варианта продувки образца П2+С с различными соплами. В качестве температуры T_g выбрана температура T_{exit} газового потока вблизи сопла. Расчёт проводился для средней точки по длине канала.

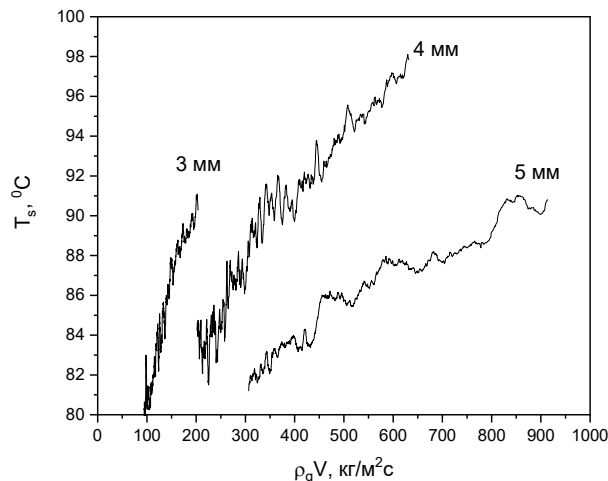


Рис. 10. Расчёт T_s при продувке образца П2+С в опытах с разными соплами.

Заключение.

Представлены результаты экспериментального исследования газификации парафиновых составов при давлении ~ 10 атм высокоскоростным газовым потоком с температурой 200 - 240 °С. Измерения скорости уноса проводились с помощью оригинального СВЧ датчика осуществляющего регистрацию нестационарного процесса с частотой 5 кГц. Полученные значения показателя n аппроксимирующей зависимости dr/dt

$\sim (\rho v)^n$ изученных составов находятся в широком диапазоне величин от 0.2 до 0.93. Проведённые термопарные измерения в к-фазе на составе парафин с 10% стеариновой кислоты указывают на относительно невысокие температуры поверхности 80 - 100 °С. Обнаружено, что добавка в парафин 10% AlH_3 , В или AlB_2 при высокой интенсивности обдува приводит к существенному повышению скорости уноса по сравнению с парафином и парафином в смеси с стеариновой кислотой. Предложен балансный метод определения температуры поверхности газификации. Проведённые расчёты показали, что получаемые значения температур находятся в области экспериментально регистрируемых значений температуры поверхности уноса.

Работа выполнена при поддержке гранта ОФИ 16-29-01029.

Авторы выражают признательность Д. Г. Наливайченко за помощь в проведении экспериментов.

Литература

- [1] A. Weinstein, A. Gany. " Investigation of paraffin-based fuels in hybrid combustors", International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 10(4), January 2011, pp. 277-296.
- [2] Fanton L., Paravan C., De Luca L. Testing and Modeling Fuel Скорость газификации in a Miniature Hybrid Burner // International Journal of Aerospace Engineering. Volume 2012.
- [3] C. Paravan, A. Reina, A. Sossi, M. Manzoni, G. Massini, G. Rambaldi, E. Duranti, A. Adami, E. Seletti, and L.T. DeLuca. "Time-resolved скорость газификации of innovative hybrid solid fuel formulations", Progress in Propulsion Physics, 4 (2013), pp. 75 - 98.
- [4] Perov V.V., Zarko V.E. Microwave resonator method of dynamic measurement of mass of the samples of gasifying solid fuel. MATEC Web Conf. V. 92 (2017) 01004 P. 1 – 5. Thermophysical Basis of Energy Technologies (TBET-2016).
- [5] Zarko V., Perov V., Kiskin A., Nalivaichenko D. Microwave resonator method for measuring transient mass gasification rate of condensed systems // 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS 2017). Milan, Italy, 3 - 6 July 2017.
- [6] Weinstein, A. and Gany, A., "Testing and Modeling Liquefying Fuel Combustion in Hybrid Propulsion", Progress in Propulsion Physics, Vol. 4, 2012, pp. 63-76.
- [7] Н. И. Артамонов, Ю. И. Данилов, Г. А. Дрейцер, Э. К. Калинин, Экспериментальное исследование местной теплоотдачи и гидравлического сопротивления при охлаждении газа в трубе, ТВТ, 1970, том 8, выпуск 6, 1228–1234.
- [8] Yin Wang, Song-qi Hu, Xue-li Liu, Yan Zhang, Lin-lin Liu, Droplet entrainment and its role in the combustion of HTPB/paraffin fuels, Acta Astronautica, Vol. 204, March 2023, pp. 107-115. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.12.042>

ПОЛУЧЕНИЕ «КОРОННОГО» ПЛАМЕНИ ПРИ ГОРЕНИИ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Д. Ф. Кожевин¹

¹Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы МЧС России, 196105, Санкт-Петербург
e-mail: Yagmort_KDF@mail.ru

Аннотация

При исследовании зависимости высоты факела пламени, от площади зеркала жидкости, получены результаты о стабилизации высоты пламени при критических значениях отношения квадрата диагонали к произведению периметра на длину емкости с жидкостью. Полученные результаты позволят скорректировать существующие методики по определению высоты пламени, в том числе и при аварийных ситуациях. В результате исследования условий образования стационарного пламени, получили пламя в виде короны, при котором у пламени отсутствует купол, а горение протекает только в тонкой полоске фронта пламени. Жидкость при этом сгорает до продуктов полного горения.

Ключевые слова: «коронное» пламя, высота пламени, жидкость, стабилизация, горение.

Введение

В рамках проведения исследования мощности тепловыделения из очага пожара [1], возникла необходимость в получении плоского стационарного пламени минимальных размеров. Анализ опубликованных данных [2], [3], [4] [5], показал, что высота факела пламени зависит от вида жидкости (через различные параметры: массовая скорость выгорания, интенсивность тепловыделения) и от площади поверхности горения (для жидкостей и твёрдых горючих материалов или площадью сопла для газа), в таблице 1 приведены типовые формулы для определения высоты факела пламени.

Таблица 1 – Формулы определения высоты факела пламени

$h = f(Q, S, V_m)$ <p>Q – теплота сгорания, кДж/кг; S – площадь очага пожара, м²; V_m – массовая скорость выгорания, кг/с м²</p>			
[3]	[2]	[4]	[5]
$42 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} \cdot \left[\frac{V_m}{\rho_a \cdot \sqrt{g \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}}} \right]^{0.61}$		$0,23 \cdot \left(\frac{Q}{V_m \cdot S} \right)^{2/5} - 1,02 \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}$	

Основная часть

При проведении опытов по горению жидкости в кювете рисунок 1 а, получили с первого взгляда парадоксальный результат - с увеличением площади зеркала жидкости высота пламени начала уменьшаться, потом стабилизировалась и далее с увеличением площади не изменялась.

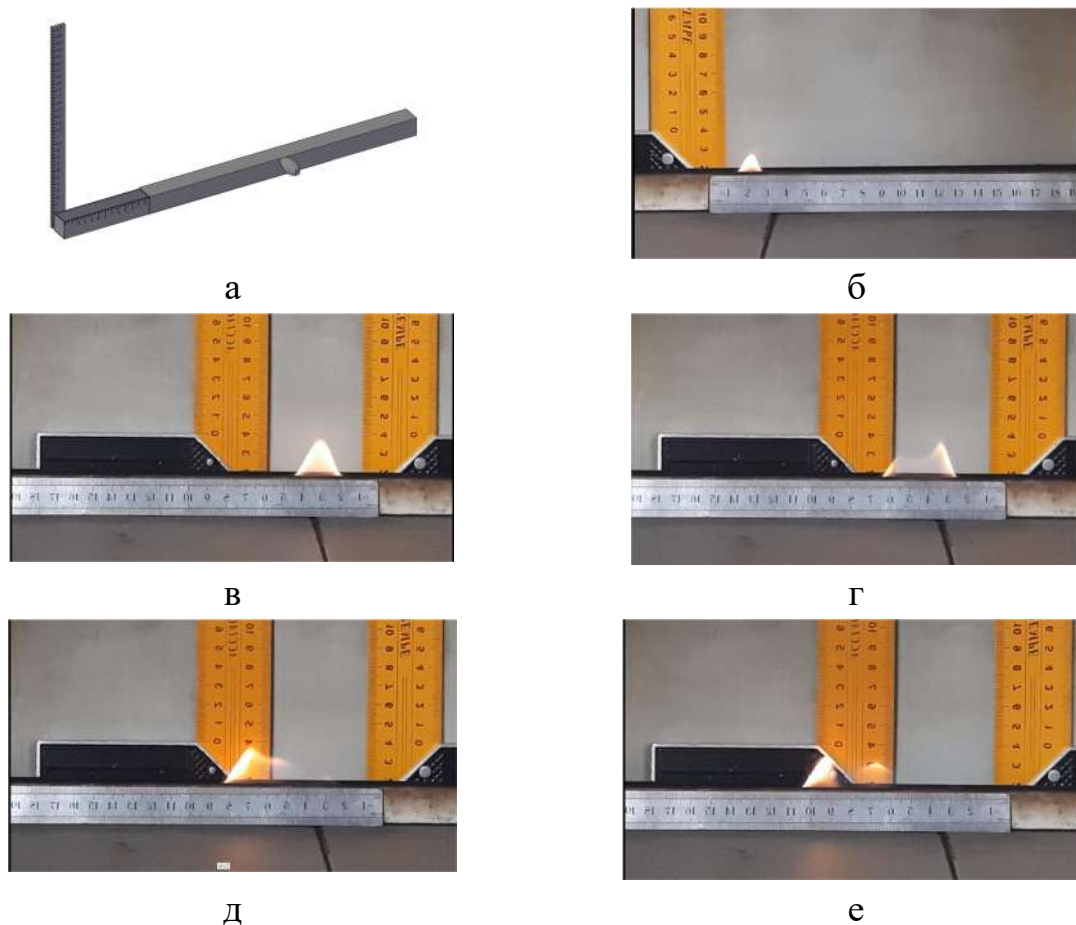


Рисунок 1 – Горение ацетона в кювете

а - кювета для определения геометрических параметров пламени; высота пламени ацетона в кювете шириной 7 мм при длине: 4 см (б), 6 см (в), 8 см (г), 10 см (д), 12 см (е).

Для верификации результатов были построены модели в Pygosim (программный комплекс, реализующий решение дифференциальных уравнений сохранения импульса, энергии и массы Навье— Стокса), где получились аналогичные результаты (рисунок 2).

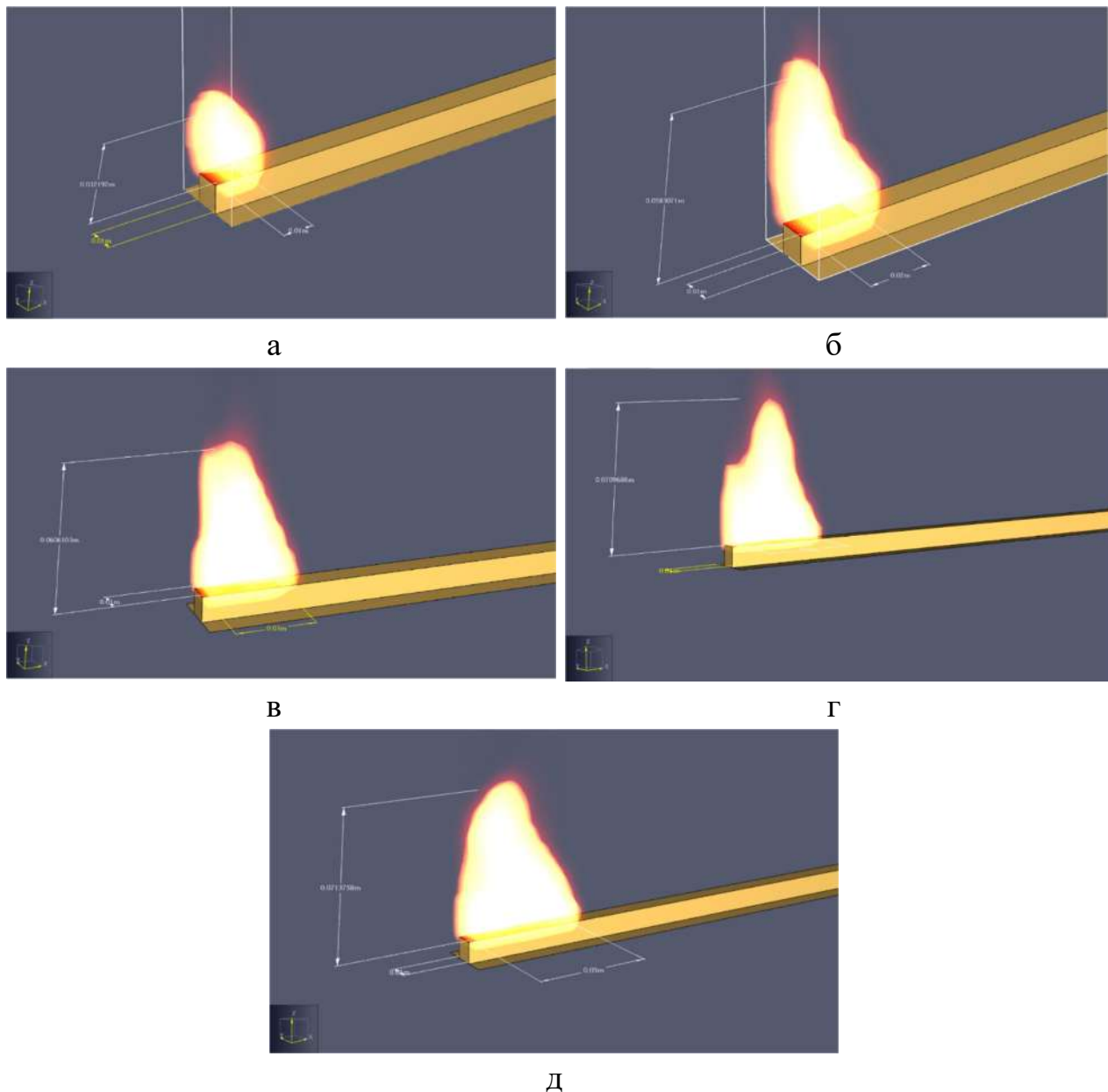


Рисунок 2 - Горение ацетона в кювете (моделирование в Pygosim)
высота пламени ацетона в кювете шириной 10 мм при длине: 1 см (а), 2 см (б), 3 см (в), 4 см (г), 5 см (д).

Частично данные по испытаниям для кювет разных размеров приведены в таблице **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

По данным таблицы **Ошибка! Источник ссылки не найден.** следует, что начиная от определенных размеров зеркала жидкости, высота пламени не

изменяется, следовательно, необходимо определить критерий, характеризующий стабилизацию высоты пламени.

Таблица 2 – Результаты испытаний по определению геометрических параметров пламени при горении ацетона

Ширина, а	Длина, б	Площадь, а*б	Периметр, 2*(а+б)	Отношение длины к ширине, b/a	Высота пламени, h
0,7	1	0,7	3,4	1,43	2
0,7	5	3,5	11,4	7,14	3,2
0,7	7	4,9	15,4	10,00	4,5
0,7	11	7,7	23,4	15,71	4
0,7	13	9,1	27,4	18,57	3,9
0,7	15	10,5	31,4	21,43	4,2
0,7	19	13,3	39,4	27,14	4
1,2	1	1,2	4,4	0,83	3,8
1,2	3	3,6	8,4	2,50	5
1,2	5	6	12,4	4,17	8
1,2	9	10,8	20,4	7,50	7
1,2	11	13,2	24,4	9,17	6,5
1,2	13	15,6	28,4	10,83	7
1,2	17	20,4	36,4	14,17	6
1,7	1	1,7	5,4	0,59	8,5
1,7	5	8,5	13,4	2,94	9
1,7	7	11,9	17,4	4,12	10
1,7	9	15,3	21,4	5,29	9
1,7	11	18,7	25,4	6,47	7
1,7	13	22,1	29,4	7,65	9

Методом анализа размерности [6] из величин геометрических размеров емкостей (периметр, длина, ширина, диагональ, площадь) была получена группа безразмерных комплексов, из которых методом подбора было определено, что именно для отношения квадрата диагонали к произведению периметра на длину емкости (π_h), стабилизация пламени для кювет различных размеров происходит при относительно (в рамках погрешности) близких значениях.

$$\pi_h = \frac{d^2}{P \cdot b}, \quad (1)$$

Где d – диагональ резервуара, м; P – периметр резервуара, м; b – длина резервуара, м.

После проведения серии опытов в кювете и при моделировании горения в программе Pyrosim получены данные о том, что пламя стабилизируется и не увеличивается в высоту при значении π_h более 47.

$$\pi_h > 47$$

Данные по зависимости высоты факела пламени при горении ацетона в кювете от π_h сгруппированы и приведены на рисунках **Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден..**

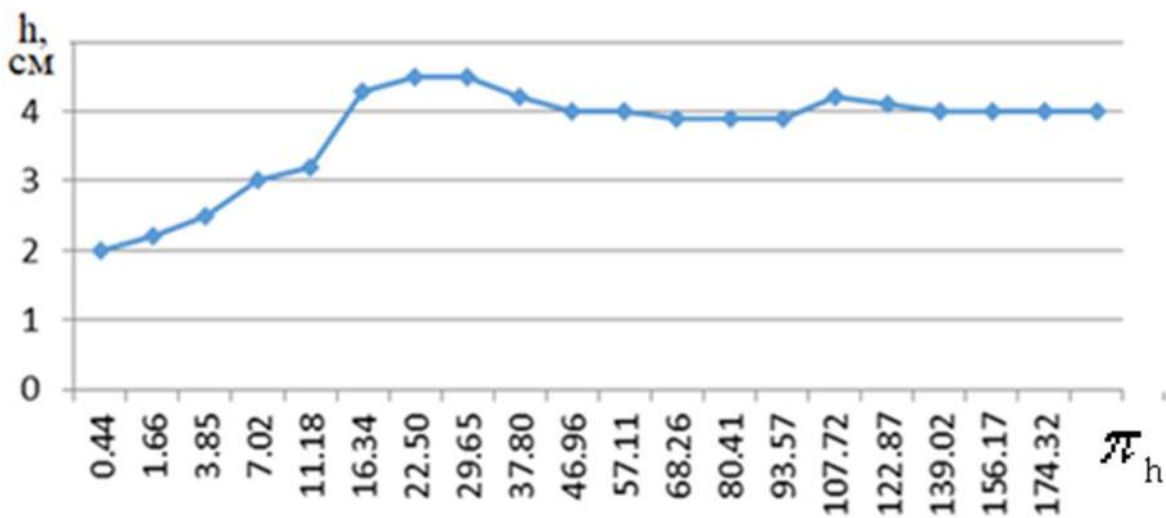


Рисунок 3 - Стабилизация пламени ацетона в кювете шириной 7 мм

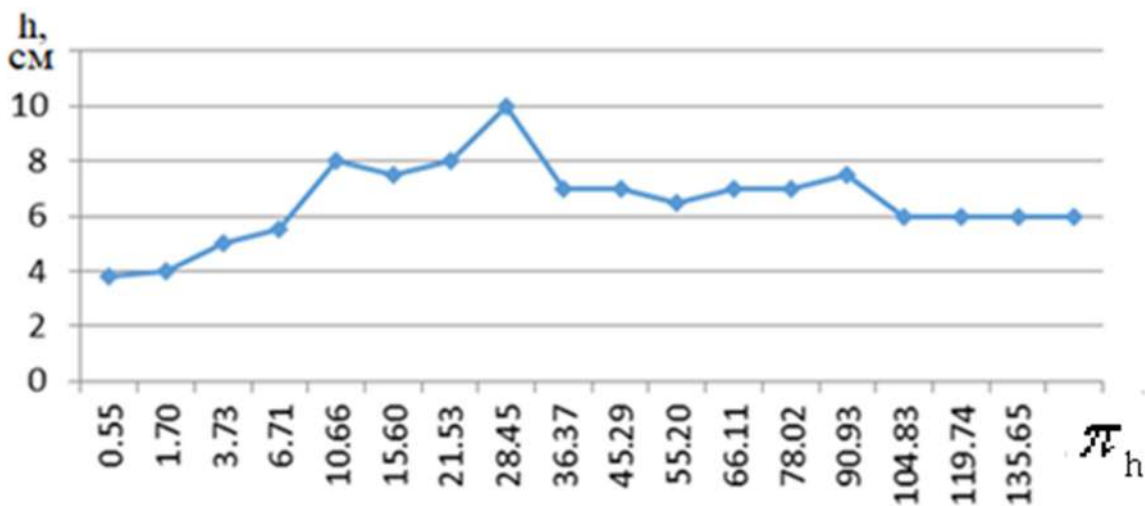


Рисунок 4 - Стабилизация пламени ацетона в кювете шириной 12 мм

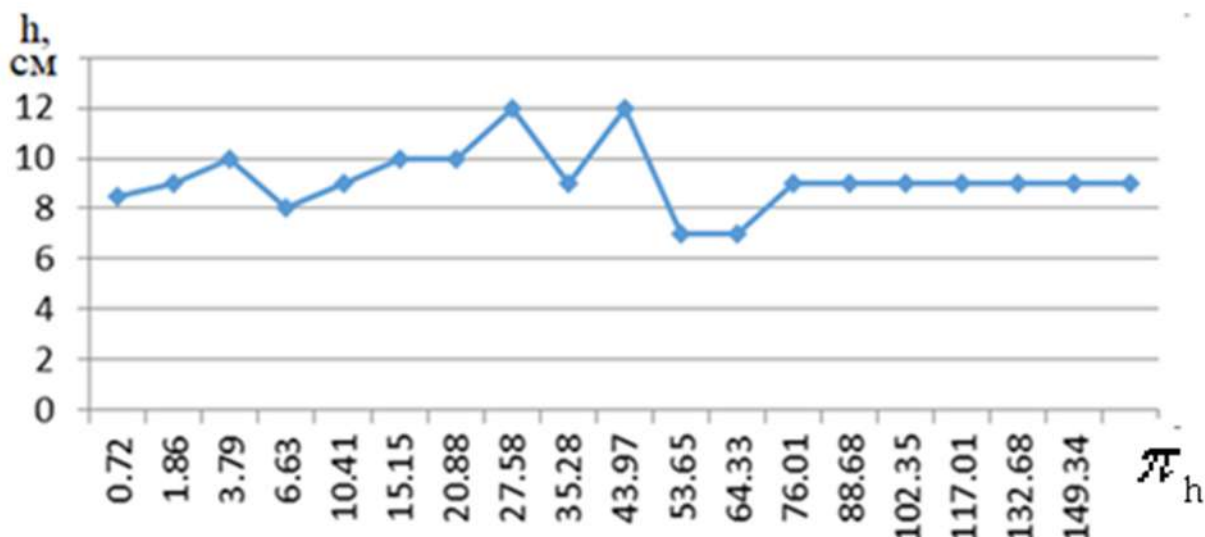


Рисунок 5 - Стабилизация пламени ацетона в кювете шириной 20 мм

Причем при горении тех же жидкостей в емкостях круглого и квадратного сечения той же площади, что и в кювете высота пламени была значительно больше, что проиллюстрировано в таблице **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Таблица 3- Сравнительная таблица с высотами факела пламени по различным методикам и экспериментам

Площадь, $S \text{ см}^2$	Высота пламени в круглом тигле, см	Расчетная высота по [3], см	Высота в кювете шириной, см		
			0,70	1,20	2,00
4,20	8,00	21,5	4,30	5,10	9,50
7,70	15,00	26,5	4,00	7,75	8,25
12,60	16,00	31,5	4,00	6,75	10,80
19,20	18,00	36,5	4,00	6,00	7,00
28,90	25,00	42,0	4,00	6,00	7,00

Причины этому понятны: при увеличении одной из сторон кюветы окислитель попадает к горючему преимущественно с 2 продольных сторон, поэтому площадь факела уже не увеличивается. На рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.** представлена принципиальная схема поступления окислителя к фронту пламени, голубыми стрелками обозначен вектор поступления окислителя.

Из рисунка **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и рисунка 1 г, д, е видно, что пламя по краям выше, чем в центре кюветы, это происходит из-за

того, что к центру кюветы окислитель поступает, только с 2-х продольных сторон, а с краю кюветы с трех сторон.

Аналогичная ситуация наблюдается при горении жидкостей в емкостях с соизмеримыми геометрическими размерами больших размеров. Вглубь зеркала жидкости окислитель поступает, только за счет турбулизации потоков, что стабилизирует пламя по высоте.

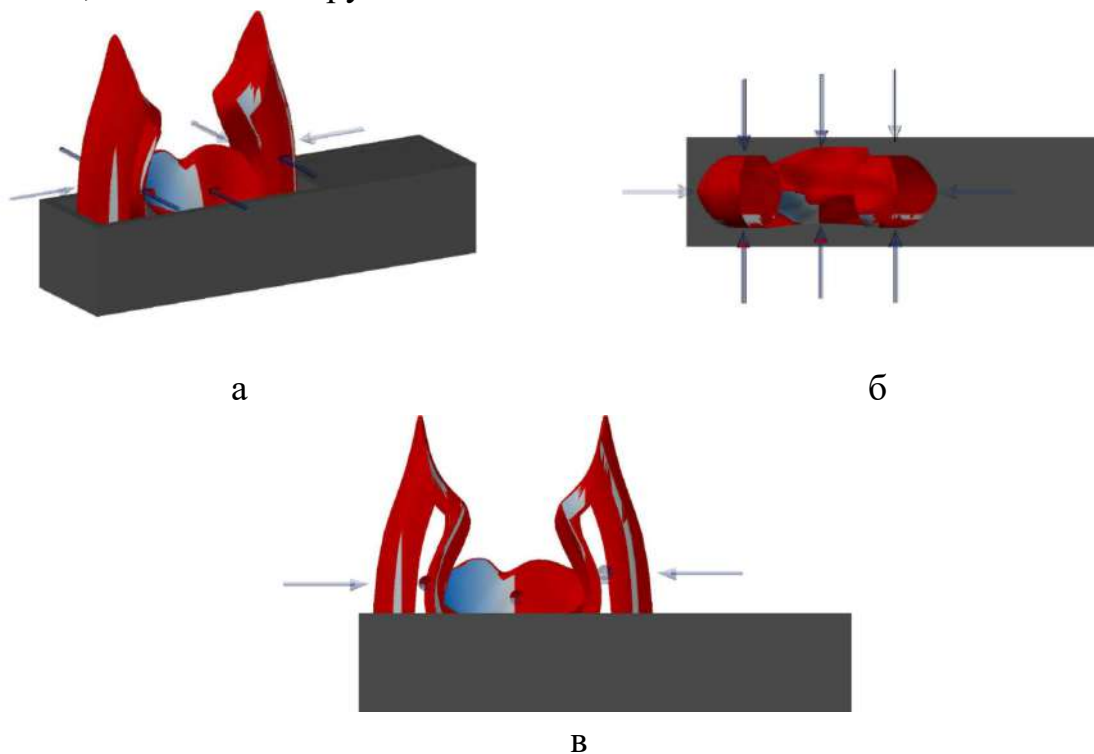


Рисунок 6 – Принципиальная схема поступления окислителя к фронту пламени в кювете

При диффузионном горении смешение горючего и окислителя происходит во время горения, за счет диффузии кислорода к зоне горения. Диффузия кислорода к зоне горения пропорциональна разности концентрации кислорода в воздухе (21%) и концентрации кислорода в зоне горения (0%). Схема диффундирования кислорода воздуха к зоне горения приведены на рисунках **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и 8 .

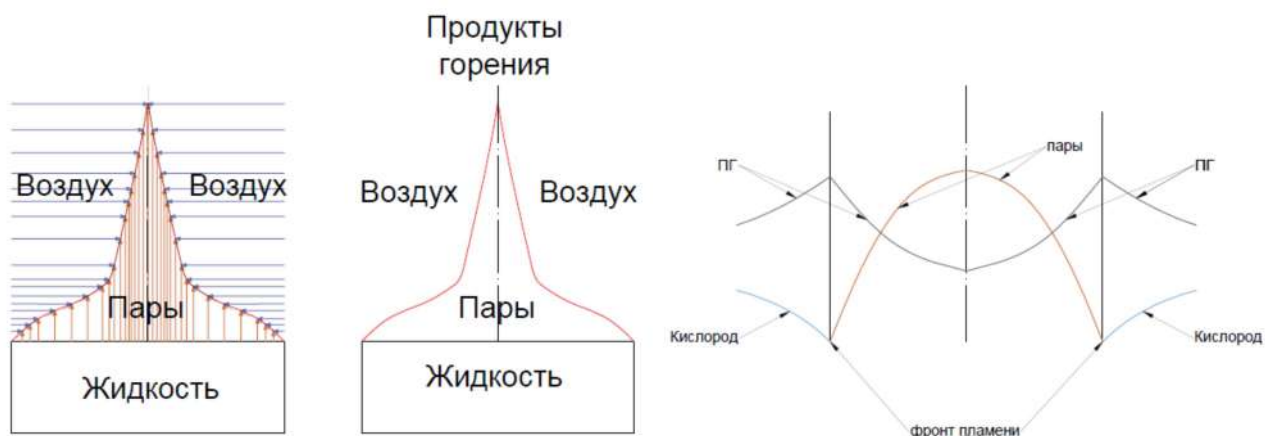


Рисунок 7 – Схема диффундирования кислорода воздуха к зоне горения

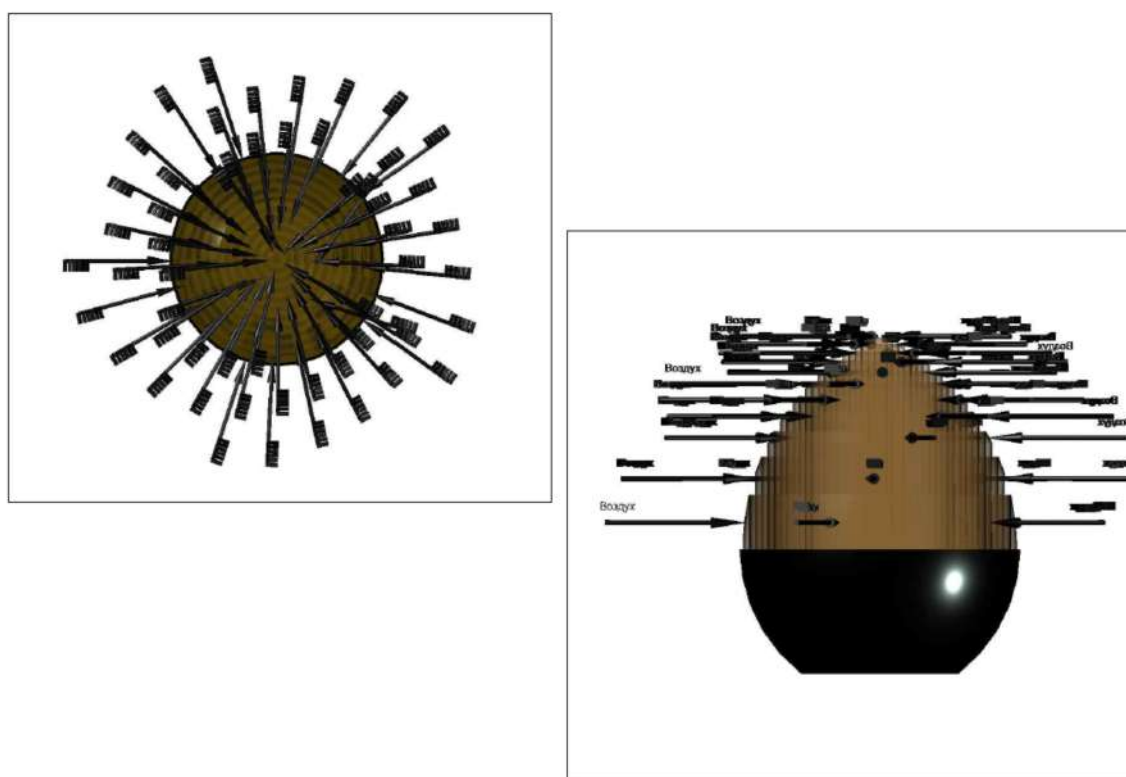


Рисунок 8 - Схема диффундирования кислорода воздуха к зоне горения в тигле

Так как скорость поступления кислорода к зоне горения постоянна и определяется только разностью концентраций кислорода в воздухе и в пламени, то решающее значение для определения высоты пламени играет скорость поступления горючего. Но возрастает скорость поступления паров не бесконечно, а до максимальных значений при температуре кипения. Если на пламя (ламинарное, диффузионное) посмотреть сверху и условно разделить на кольца (аналогично годовым кольцам на дереве) то видно, что к внешнему кольцу паров кислород подходит первому – идет процесс окисления, к следующему на этом уровне кислород не проходит, поэтому

окисление следующего слоя, последующего еще выше, поэтому форма пламени приобретает форму колокола.

Это не позволяет получить необходимое для исследования мощности тепловыделения из очага пожара [1] плоское пламя при горении жидкости в емкости, даже если принудительно подавать окислитель, соосно подаче паров.

Для устранения «пламенного колокола» жидкость должна испаряться только с небольшой кольцеобразной площади. Причём важную роль играет вид жидкости (скорость её испарение) скорость подачи окислителя, а также площадь/периметр жидкости и площадь/периметр сопла подачи окислителя, то есть критерий π_h .

Из анализа полученных результатов открываются два научных направления:

- Корректировка методики определения высоты пламени для пожарно-технических расчетов, в том числе расчета пожарного риска
- Получение пламени кольцеобразной формы.

После серии испытаний были определены численные параметры для получения установившегося пламени. Полученное пламя было названо «Коронным» на установку получен патент (патент на изобретение № 2782077). Схема установки приведена на рисунке 9.

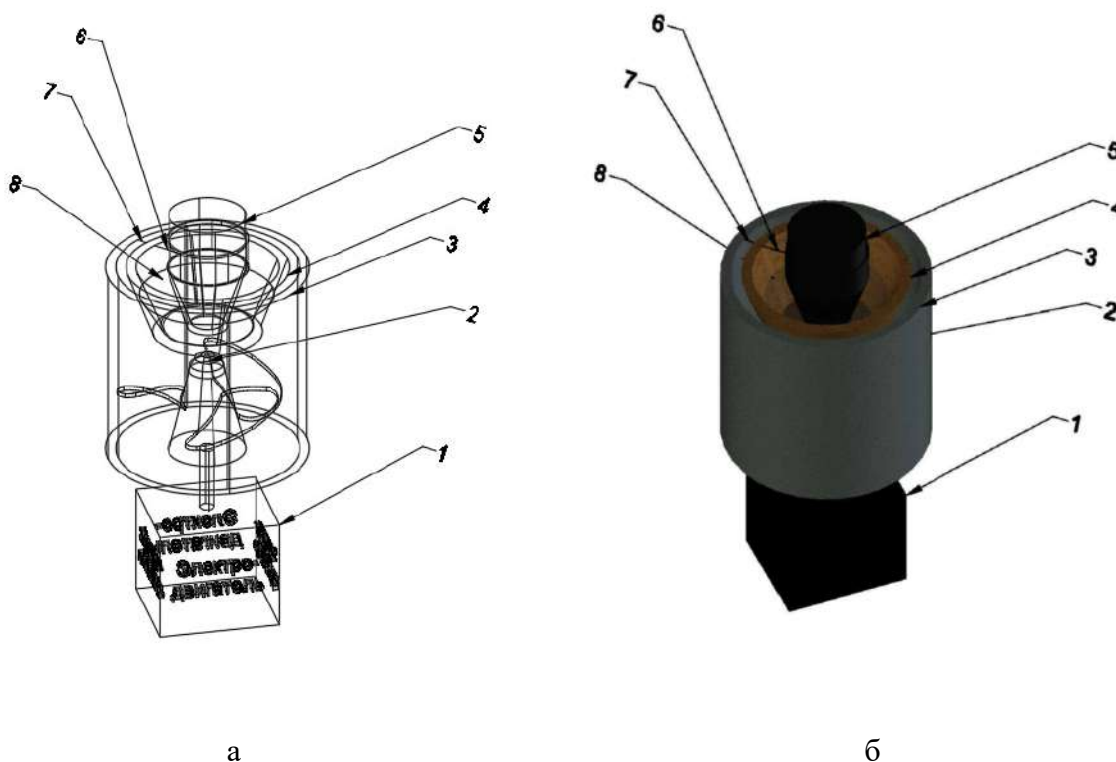


Рисунок 9 – Схема установки для получения «Коронного пламени»

1 – Электродвигатель, 2 – вентилятор для подачи воздуха, 3 – Наружный кожух, 4 – емкость для жидкости, 5 – рассекатель пламени, 6 – расстояние от рассекателя до края емкости, 7 – расстояние от емкости до наружного кожуха, 8 – сжигаемая жидкость

Обзор различных литературных источников показал, что пламя такой конфигурации не упоминается ни в одном из них.

Науке известны и плоское – стационарное пламя [7] [8] и новый вид пламени – голубой вихрь - это маленькое, стабильное, вращающееся голубое пламя, которое спонтанно возникло в недавних лабораторных экспериментах при изучении турбулентных, огненных вихрей. Он чисто сжигает ряд различных жидких углеводородных топлив без образования сажи, что представляет собой ранее неизвестный потенциальный способ сжигания с низким уровнем выбросов. Здесь мы используем численное моделирование, чтобы представить структуру пламени и потока синего вихря [9]. В данной работе получен принципиально новый вид пламени - «Коронное пламя». В «коронном» пламени смесь сгорает только в небольшой зоне по периметру очага горения, при этом замыкания пламени в объем не происходит.




Данное пламя возможно получить при сгорании любой жидкости, причем форма пламени всегда будет одинаковой, сгорание топлива при этом будет происходить до продуктов полного сгорания.

Проведена серия испытаний установки на различных жидкостях: нонан, гексан, ацетон, этанол, керосин. Результат для всех жидкостей одинаков – образование «коронного» пламени (Табл. 4, Рис 10-11).

Сущность установки заключается в принудительной подаче воздуха в зону реакции, при этом при различных скоростях подачи воздуха вид пламени меняется. Визуализация действия установки при сжигании нонана и этанола с различными скоростями подачи воздуха сведены в таблицу 4. Под критической скоростью понимается скорость подачи воздуха, при которой образуется «Коронное» пламя.

Таблица 4 – Вид пламени в горелки при различных скоростях

Наименование жидкости	Скорость принудительной подачи воздуха	Фото пламени
-----------------------	--	--------------

Наименование жидкости	Скорость принудительной подачи воздуха	Фото пламени
	<0,9 Критическая	
Нонан	Критическая	
	>1,1 Критическая	




Наименование жидкости	Скорость принудительной подачи воздуха	Фото пламени
Этанол	<0,9 Критическая	
	Критическая	
	>1,1 Критическая	



Рисунок 100 - Коронное пламя при сжигании ацетона



Рисунок 11 - Коронное пламя при сжигании гексана

Выводы

Эксперименты показывают, что «Коронное» пламя возможно получить в относительно небольшом диапазоне скоростей подачи воздуха, и точно определенном значении зеркала жидкости, которая для различных жидкостей индивидуальна и только в этом случае происходит сгорание смеси до продуктов полного горения - пламя имеет голубой цвет и не является ни диффузионным, ни кинетическим в полном понимании этих терминов.

«Коронное» пламя является симбиозом видов пламён, аналогичным (но принципиально другим) «голубому вихрю».

Дальнейшее исследование «Коронного» пламени открывает несколько научных направлений:

- определение характеристик горения веществ в режиме «коронного» пламени;
- определение мощности теплового потока при горении жидкостей;
- разработка нового способа утилизации горючих жидкостей с низким уровнем выбросов.

Литература

- [1] Д.Ф. Кожевин, А.С. Поляков, А.С. Константинова, К.Б. Мальчиков. Способ измерения мощности теплового охлаждающего эффекта порошковых составов при тушении очага горения, МПК G01N 25/30 (2006.01); G01K 17/16 (2006.01), 2727271 С1, заявл. 18.10.2019; опубл. 2.
- [2] Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров / Пер. с англ. Бомштейна К.Г.; Под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова. – М.: Стройиздат, 1990. – 424 с..
- [3] Приложение к приказу МЧС России №404 от 10 июля 2009 г "Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах".
- [4] А. М. Кануры, "Flaming Ignition of Solid Fuels," SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd ed., P. J. DiNenno et al. (Eds.), National Fire Protection Association, Quincy, MA, 2002..
- [5] P. Arthur E. Cote, FIRE PROTECTION HANDBOOK. Twentieth Edition.
- [6] Бриджмен, П. Анализ размерностей. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. – 148с..
- [7] Блинов В.И., Худяков Г.Н. Диффузионное горение жидкостей. - М.,1961.
- [8] Я. Л. Вулис Л.А., Аэродинамика факела. Л. Энергия, 1978. 216 с. с ил..
- [9] Джозеф Д. Чанг и другие., Раскрыта структура синего вихря. науч. Доп. 6, eaba0827 (2020). DOI: 10.1126/sciadv.aba0827.

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ МИКРОСТРУЙ ВОДОРОДА

В.В. Козлов

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

Аннотация. Цель данной работы состояла в экспериментальном исследовании диффузионного горения плоской микроструи водорода, истекающей из щелевого микросопла на до- и сверхзвуковой скорости. В результате экспериментальных исследований получены следующие результаты. Впервые представлено четыре сценария диффузионного горения плоской микроструи водорода, включая горение при сверхзвуковом истечении струи водорода (наличии сверхзвуковых структур - ячеек). Установлено, что стабилизация дозвукового горения микроструи водорода связана с наличием «области перетяжки пламени», а при сверхзвуковом истечении струи – с наличием сверхзвуковых ячеек. Обнаружен гистерезис процесса диффузионного горения плоской микроструи водорода в зависимости от способа поджигания микроструи (вблизи или вдали от среза сопла) и направления изменения скорости ее истечения (роста или уменьшения).

1. Введение

Водородная энергетика – это не только назревший переход к освоению нового экологически приемлемого источника энергии, но и стимул к достижению более эффективного использования традиционных видов топлива, повышения КПД используемых двигателей и обеспечения более высокой степени экологической безопасности предприятий ТЭК и транспорта. Одной из основных идей в современной гонке экологически приемлемых энергетических технологий стало стремление к дальнейшей декарбонизации атмосферного воздуха (снижению доли «парниковых» выбросов углекислого газа). В этих целях осуществляется сокращение потребления мазута, нефти и угля. Продолжается их замена экологически приемлемым природным газом. Укрепляются позиции атомной энергетике и активно наращиваются объемы использования возобновляемых источников энергии. В перспективе борьба за эффективные источники энергии и прогрессивную декарбонизацию атмосферы неизбежно будет продолжена в процессе активного развития водородной энергетике.

Полученные результаты позволят предложить новые технологические решения для сжигания топлива (газообразного водорода) при дозвуковых скоростях истечения микроструй (вплоть до трансзвуковых скоростей) при их диффузионном горении, для устойчивого и безопасного сжигания газообразного водорода в окружающей инертной среде, например на входе в паровую турбину, для повышения давления и поднятие температуры рабочего пара. Поэтому исследование горения струйных течений водорода, возникающих при использовании различного рода форсунок, горелок и сопел представляет интерес. В настоящей работе рассматриваются результаты исследований

горения микроструй водорода. Под микроструями понимаются течения за срезом сопла, имеющего плоское либо круглое поперечное сечение и поперечный размер менее 3 мм.

Экспериментальные исследования диффузионного горения круглой микроструи водорода [1–5] показали наличие различных сценариев протекания данного процесса в зависимости от нарастания скорости истечения микроструи в диапазоне диаметров выходного отверстия от 0,25 до 1 мм. Обнаружены следующие сценарии диффузионного горения круглой микроструи водорода.

1. Горение чисто ламинарной микроструи с наличием ламинарного пламени большой дальности ($U_0 \leq 150$ м/с).
2. Возникновение сферической «области перетяжки пламени» с наличием в ней ламинарной микроструи и ламинарного пламени с турбулизацией микроструи и пламени при преодолении ламинарной микроструей узкой области градиента плотности газа ($U_0 > 150$ м/с).
3. Отрыв турбулентного пламени от области перетяжки пламени ($U_0 > 200$ м/с).
4. Прекращение горения турбулентного участка микроструи при сохранении горения в области перетяжки пламени. Причем в данной ситуации горение в области перетяжки пламени сохраняется вплоть до трансзвуковых скоростей ее истечения, однако при наличии такого явления, как «запирание сопла» [5; 6] ($U_0 > 330$ м/с).
5. Прекращение горения микроструи ($U_0 \approx 330$ м/с). Аналогичные сценарии горения были обнаружены и при диффузионном горении плоской микроструи водорода [2; 7]. Следует заметить, что запирание сопла происходило при достижении скорости истечения микроструи водорода близкой к скорости звука в воздухе ($U_0 \approx 330$ м/с). Стабилизация горения как круглой, так и плоской микроструи обеспечивалась в данной ситуации наличием области перетяжки пламени и существованием в ней горения. Тем не менее нам не удалось выйти на сверхзвуковое истечение микроструи водорода по причине запирания сопла областью перетяжки пламени, которая приводила к нагреву микросопла и предотвращала отрыв пламени от его среза. Одной из характеристик горения струйного течения при сверхзвуковом истечении, наряду с рядом других, является наличие сверхзвуковых структур как в струе, так и в пламени, но в ситуации отрыва пламени от среза сопла. Это детально продемонстрировано в работах [6; 8] при поджигании круглой микроструи водорода вдали от среза сопла. В данной ситуации можно было наблюдать наличие сверхзвуковых ячеек как в струе, так и в оторвавшемся от среза сопла пламени.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальных исследованиях особенностей диффузионного горения плоской микроструи водорода, истекающей из щелевого микросопла (рис.1). Особое внимание будет уделено исследованию характеристик развития данной микроструи на сверхзвуковой (относительно воздуха $U_0 = 331$ м/с и водорода $U_0 = 1284$ м/с) скорости ее истечения и при наличии сверхзвуковых ячеек. (рис.1) с использованием Теплера ИАБ-451(см. рис.2.).

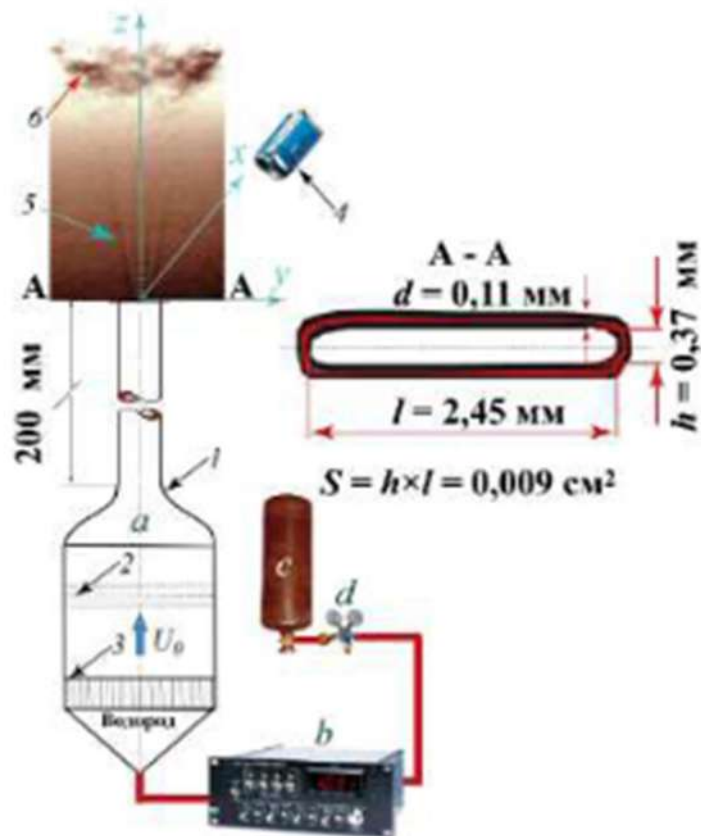


Рис. 1. Схема эксперимента: а – сопловой аппарат; б – блок управления электромагнитным клапаном расходомера; с – баллон сжатого водорода (100 атм.); д – редуктор. Сопловой аппарат (а) состоит из форкамеры (1), набора детурбулизирующих сеток (2), хонейкомба (3) и микротрубки длиной 200 мм с щелевым микросоплом. С помощью цифровой видеокамеры или тепловизора (4) фиксировались теневые картины сверхзвуковых ячеек (5) или топология пламени (6).

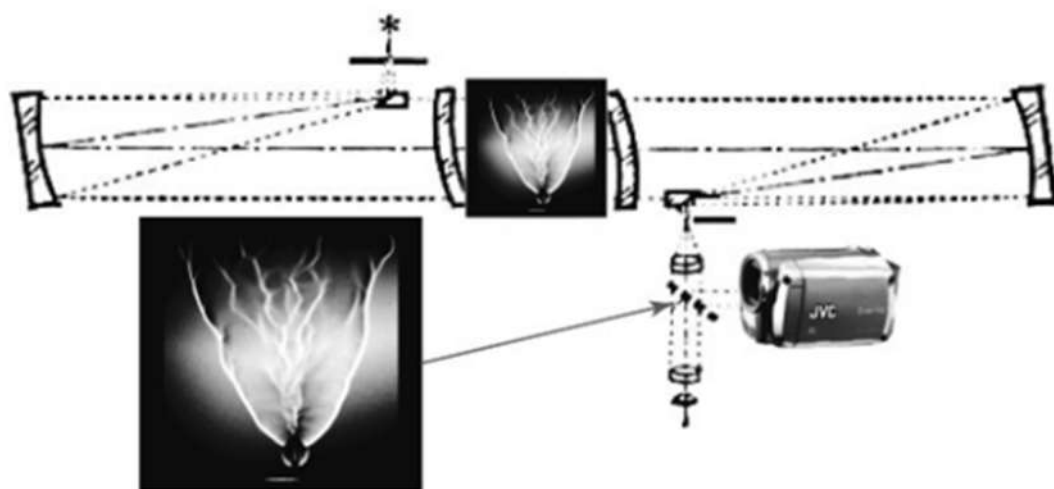


Рис. 2. Схематическое изображение теневого устройства Тепловизора ИАБ-451 и теневая картина горения водорода в плоской микроструе.

2. Экспериментальные данные

В результате экспериментальных исследований получены четыре сценария диффузионного горения плоской микроструи водорода, включая горение при наличии сверхзвуковых ячеек, как по воздуху, так и по водороду (рис.3.).

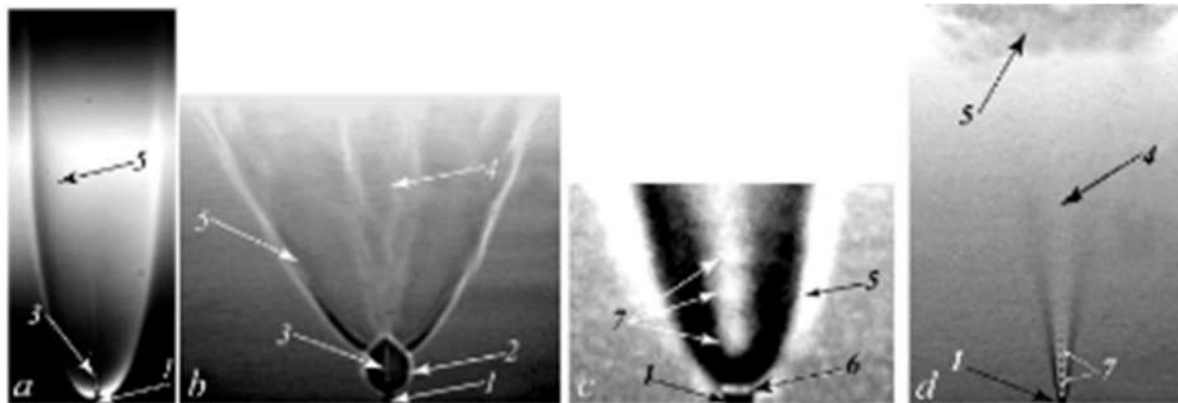


Рис. 3. Четыре сценария диффузионного горения плоской водородной микроструи при изменении ее скорости: $U_0 \leq 150$ м/с (а), $U_0 = 150$ м/с (b), $U_0 = 330$ м/с (c) и $U_0 = 1280$ м/с (d); 1 – микросопло, 2 – «узкая область пламени», 3 – ламинарная микроструя, 4 – турбулентная микроструя, 5 – пламя, 6 – поднятое пламя, 7 – сверхзвуковые ячейки.

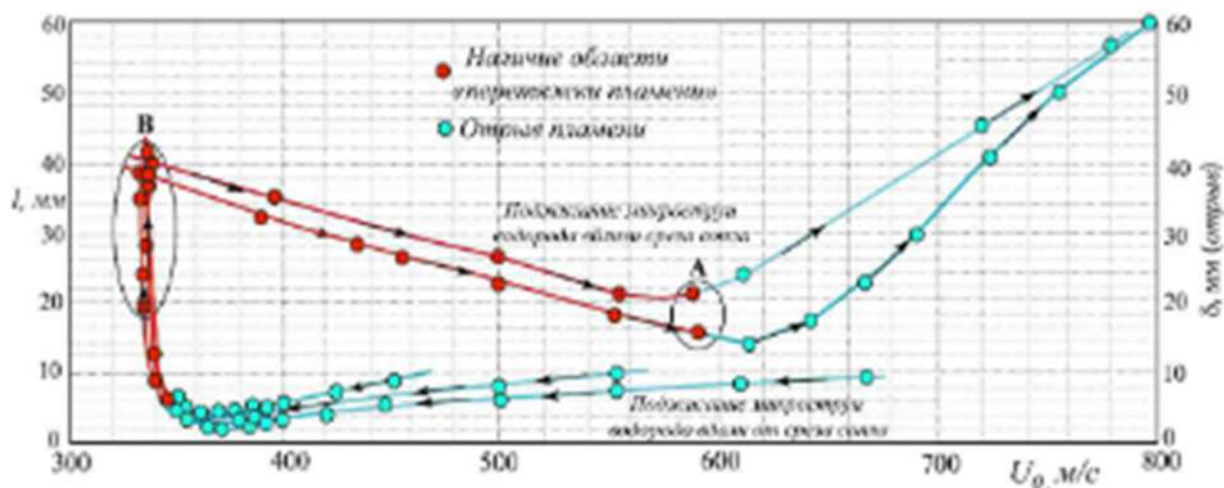


Рис.4. График (гистерезис) зависимости пламени развитие водородной микроструи в зависимости от ее скорость истечения и способ воспламенения (вблизи/вдали от среза сопла, диапазон скоростей (А) исчезновения сужения пламени область и начало отделения пламени и внешний вид (Б) области сужения пламени. Стрелки указывают направление изменений в микроструе.

Для (для этого размера сопла) при скоростях истечения водорода менее 150 м/с первого режима (сценария) истечения водорода было дополнительно найдено влияние акустического поля на структуру плоской струи. Измерения в этом случае были проведены с использованием тепловизора, показывающего топологию пламени. (Рис.5).

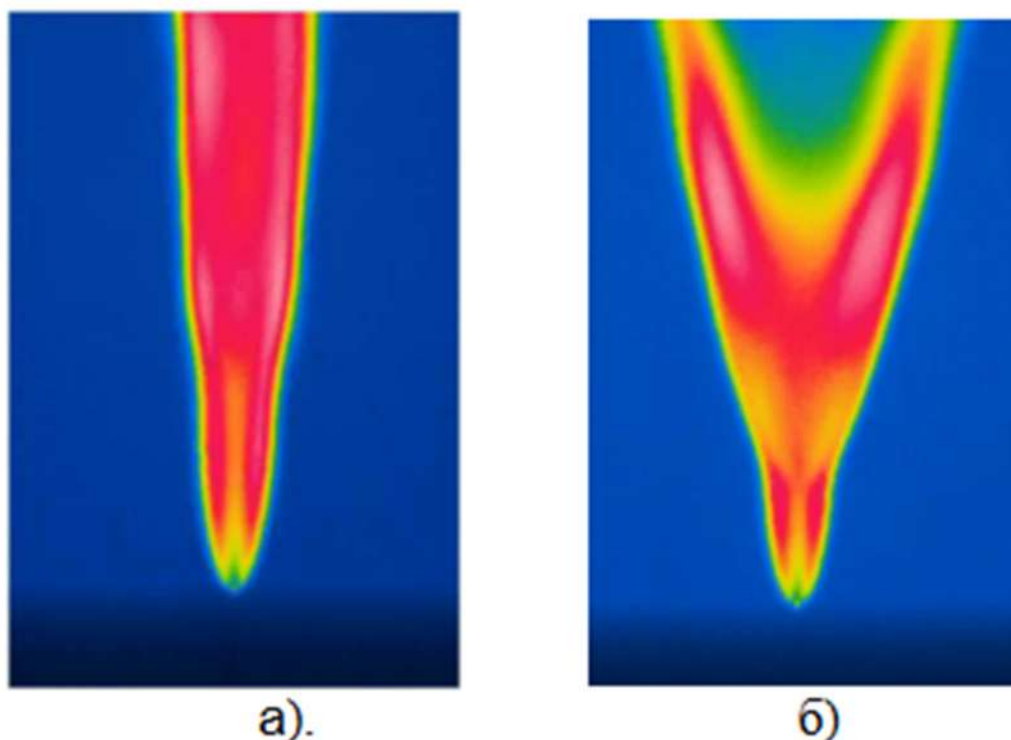


Рис.5. Влияние акустического поля на форму пламени при скоростях истечения водорода менее 150 м/с (а) без акустического поля, (б) с наложенным акустическим полем (амплитуда 95 dB, $f=5500$ Hz) (вид на узкую грань).

Для сравнения, в рамках этого исследования, был рассмотрен случай микросопла с размерами в шесть раз меньшими (0.400 на 0.07 mm²). На рис.6 приведены снимки полученные с использованием тепловизора, пламени такой струи (вид на узкую грань). Как показали исследования в диапазоне скоростей 320 - 370 м/с, также наблюдается гистерезис в зависимости от способа поджигания микроструи (вблизи или вдали от среза сопла) и направления изменения скорости ее истечения (роста или уменьшения).

Отметим, что сценарии диффузионного горения для этого случая, были практически другими и повторяли сценарии для круглого микросопла равное 30 микрон (См. работу [4]).

Констатируем, что при наложении акустического поля, эффект расщепления или влияния отсутствовал во всём диапазоне истечения (акустическое поле в диапазоне от 10 Гц до 20 КГц.).

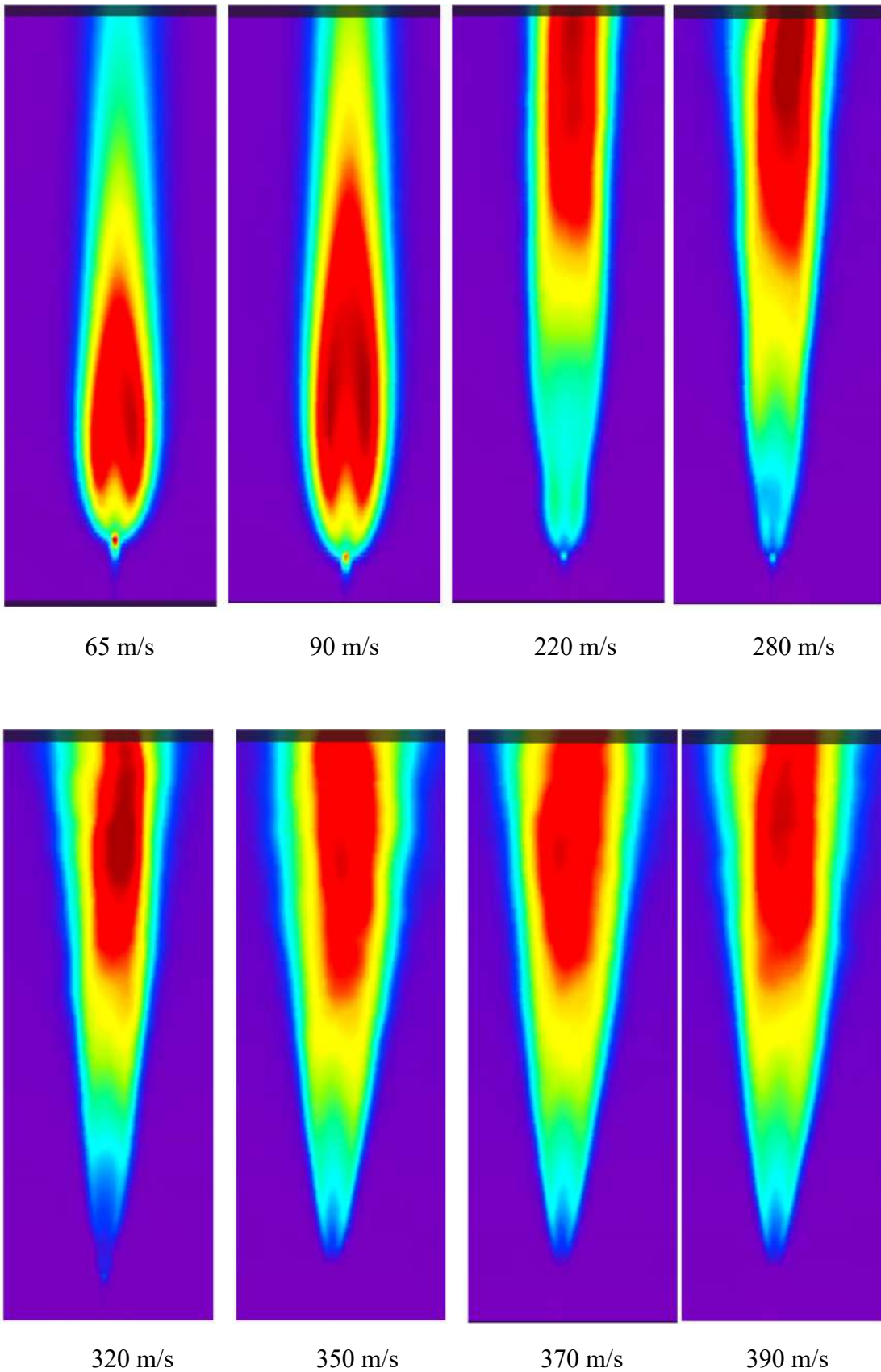


Рис. 6. Визуализация горения водорода с помощью тепловизора СЕМ DT-9897Н для различных скоростей потока водорода.

Результаты сравнения показывают с одной стороны на возможность применимости тепловизора (мы видим нагретое сопло и топологию пламени) с другой стороны на необходимость, в дальнейшем, подробных исследований этих случаев.

3. Заключение.

Подводя итог, этой части проведенных исследований, необходимо констатировать тот факт, что экспериментально обнаружено новое физическое явление микроструйного диффузионного горения водорода с нагревом сопла, обеспечивающие стабилизацию горения вплоть до трансзвуковых скоростей истечения водорода. Обнаруженный режим, может быть использован, для различных технологических целей, таких как организация эффективного перемешивания различных потоков и их подогрев. В таком режиме сгорает только небольшая часть водорода, а остальная смешивается с продуктами горения и воздухом, в результате чего температура такой смеси может варьироваться (путем подбора скорости потока и диаметра сопла) от близкой к начальной до температуры самовоспламенения водорода. Кроме того, такая система может служить своеобразным реактором для осуществления, например, в мягких и контролируемых условиях различных термолитических реакций, таких как синтез наночастиц металлов и оксидов металлов из летучих металлсодержащих прекурсоров, обработка углеводородного сырья и др. Также такие системы могут быть использованы для организации эффективного смешения топлива с воздухом и подогрева такой смеси для летательных аппаратов и др. горелочных устройств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 22-19-00151, <https://rscf.ru/22-19-00151/>.

Литература

1. Шмаков А. Г., Грек Г. Р., Козлов В. В., Коробейничев О. П., Литвиненко Ю. А. Различные режимы диффузионного горения круглой струи водорода в воздухе // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2015. Т. 10, вып. 2. С. 27–41.
2. Литвиненко Ю. А., Грек Г. Р., Козлов В. В., Коробейничев О. П., Шмаков А. Г. Структура присоединенного диффузионного пламени микроструи водорода, истекающей из щелевого сопла // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2015. Т. 10, вып. 2. С. 52–66.
3. Грек Г. Р., Катасонов М. М., Козлов Г. В., Литвиненко М. В. Диффузионное горение водорода (круглое скошенное сопло) // Вестн. НГУ. Серия: Физика. 2015. Т. 10, вып. 2. С. 42–51.
4. Kozlov V. V., Grek G. R., Korobeinichev O. P., Litvinenko Yu. A., Shmakov A. G. Combustion of a high-velocity hydrogen microjet effluxing in air // Doklady Physics. 2016. Vol. 61, iss. 9. P. 457–462.
5. Шмаков А. Г., Грек Г. Р., Козлов В. В., Козлов Г. В., Литвиненко Ю. А. Экспериментальное исследование диффузионного горения высокоскоростной круглой микроструи водорода. Часть 1. Присоединенное пламя, дозвуковое течение // Сибирский физический журнал. 2017. Т. 12, No 2. С. 28–45.
6. Kozlov V. V., Grek G. R., Kozlov G. V., Litvinenko Yu. A., Shmakov A. G. Experimental study on diffusion combustion of high-speed hydrogen round microjets // International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier **44**, 1, 457 (2019)

7. Kozlov V. V., Grek G. R., Korobeinichev O. P., Litvinenko Yu. A., Shmakov A. G. Features of diffusion combustion of hydrogen in the round and plane high-speed microjets (Part II) // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, 2016. Vol. 41, iss. 44. P. 20240–20249.
8. Козлов В. В., Грек Г. Р., Козлов Г. В., Литвиненко Ю. А., Шмаков А. Г. Экспериментальное исследование диффузионного горения круглой микроструи водорода при ее зажигании вдали от среза сопла // Сибирский физический журнал. 2017. Т. 12, No 3. С. 62–73.

Диффузионное горение жидкого топлива в закрытых объемах*Я.В.Козлов, В.В.Заматицков, А.А.Коржавин*

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО

РАН, 630090 г. Новосибирск, Россия

e-mail: korzh@kinetics.nsc.ru

Аннотация. В работе исследовался нижний предел горения смеси нефтяных паров с кислородом в закрытом сосуде в присутствии жидкой фазы. Было показано, что нижний предел горения смеси паров жидких углеводородов с воздухом не совпадает с пределом горения для паро-кислородной смеси. Причины несовпадения пределов обусловлены диффузионным горением жидкого топлива, которое воспламеняется в присутствии кислорода в сосуде. В работе показано, что максимальное давление горения в закрытом сосуде при горении паро-кислородной смеси превосходит максимальное давление газофазной смеси кислорода и пропана на бедном пределе при тех же начальных условиях. Это объясняется тем, что на бедном пределе кислород, не выгоревший в газовой фазе, выгорает за счет диффузионного горения жидкости, что дает больший прирост давления, чем мог бы получиться при выгорании только газовой фазы.

Ключевые слова: горение, жидкое топливо, горение в замкнутом сосуде, концентрационный предел горения, температурный предел горения

Введение.

В технологических процессах, протекающих в замкнутых объемах, возможно образование горючих смесей. Считается опасным наличие гомогенной газо- или паровоздушной горючей смеси. Для предотвращения разрушения сосуда в результате сгорания образовавшихся горючих смесей можно использовать два подхода: либо предусмотреть такие прочностные характеристики сосуда, чтобы сосуд не разрушился при сгорании горючей смеси, либо организовать процесс так, чтобы по горючей смеси не могла распространяться волна горения. Работать с запредельной смесью часто оказывается проще, чем создавать условия для невозможности воспламенения смеси и не всегда экономически целесообразно делать прочные сосуды или устанавливать защитные устройства. При концентрации топлива в смеси больше верхнего концентрационного предела пламя неспособно распространяться по такой смеси. Однако при наличии утечек в атмосферу

может образоваться горючая смесь. С учетом этого фактора безопасней работать с запредельными смесями ниже бедного концентрационного предела. Оказалось, что при наличии бедной запредельной паро-газовой смеси при распространении пламени в закрытом сосуде возможно достижение очень высоких давлений, даже выше, чем при горении гомогенных стехиометрических смесей.

Представим краткую информацию по основным методам защиты сосудов высокого давления, которые могут быть использованы в разнообразных прикладных технологических задачах.

Существует несколько способов защиты закрытых сосудов от разрушения, такие как разрывные мембраны, клапаны и самые простые и надежные – пористые среды. Особенности применения мембран заключаются в их практической безинерционности при превышении давления в системе. При разрыве мембраны среда выходит наружу в какой-либо защищенный объём или в окружающее пространство, тем самым предотвращая разрушение оболочки сосуда. То же касается и клапанов, но только время срабатывания клапана во много раз превышает время разрыва мембраны, что может критически сказаться на целостности сосуда. Оба типа защитных устройств описаны в ГОСТ Р 59374.6-2021.

Основные работы по тематике пористых сред – исследования в области физических основ пожаровзрывобезопасности, касающихся распространения волн горения в пористых средах. В работе [1] показано, что пористые среды эффективно снижают максимальное давление в системе при распространении волн горения в сосуде, положительно сказываясь на пожаровзрывобезопасности сосудов работающих под давлением. Представлены основные параметрические зависимости, позволяющие подобрать ту или иную пористую среду под конкретную задачу. В работах даны характеристики горения газов в сосудах, частично заполненных пористыми средами. В работе [2] представлены способы применения пористых сред в конкретных технических задачах.

Не всегда возможно по технологическим или инженерным причинам размещать пористую среду в сосуде или в ёмкости, в силу сложности переделки существующего оборудования. Использование же предохранительных устройств, описанных выше, несут в себе риски выброса, например, жидких углеводородов при высоких давлениях и температурах в окружающее пространство, что может привести к пожару. Можно добавить, что горение в

пористых средах жидких топлив в сосудах постоянного давления ещё не до конца исследовано и требует дальнейших исследований в этой области.

С другой стороны, современные технологические задачи могут потребовать работу со смесями жидких углеводородов и окислителя непосредственно в сосудах высокого давления при технологических операциях [3]. Сложность таких систем объясняется тем, что конечное давление в сосуде зависит не только от давления окислителя, но и от парциального давления паров жидких углеводородов, которые в свою очередь, зависят от температуры. Эти задачи могут быть реализованы безопасно, если работа со смесями происходит на заданных концентрациях газов/паров с окислителем.

В настоящей работе представлены результаты исследования нижнего температурного и концентрационного предела горения смесей нефтяных паров с воздухом и кислородом в закрытом сосуде в присутствии жидкой нефти и газовой фазы в одном сосуде постоянного объёма.

Эксперимент.

Эксперименты по определению нижних температурных и концентрационных пределов горения смесей паров нефти с окислителем проводились в закрытом сосуде постоянного объёма с нагревателем, позволяющим контролировать температуру жидкой нефти. В эксперименте устанавливались два начальных условия: p_0 – суммарное давление смеси паров и окислителя в сосуде, МПа и температура нефти перед зажиганием T_0 , °С.

Основным результатом эксперимента являлась зависимость давления от времени, с помощью которой оценивалась скорость и максимальное давление, достигаемое в эксперименте, p_{max} , МПа и $P_{max}=p_{max}/p_0$, – относительное максимальное давление взрыва.

В качестве сосуда использовалась бомба постоянного объёма, рассчитанная на давления порядка 50 МПа. Объём бомбы составлял 3 литра. Внутренний диаметр бомбы порядка 178 мм. Бомба обматывалась гибким нагревателем, который закрывался теплоизоляционным материалом и подключался к регулятору температуры REX-C1000, регулировавшего температуру с точностью ± 1 °С. Нефть (в дальнейшем топливо) и газы подавали внутрь бомбы через отдельные линии и патрубки. Перед подачей жидкости бомба откачивалась, затем открывался вентиль и жидкое топливо перетекало внутрь под действием разности давлений. Соотношение между газовой и жидкой фазой было приблизительно 1:1 при зажигании спиралью. При зажигании искрой уровень жидкого топлива не доходил до половины бомбы на

10-15 мм и соотношение жидкой и газовой фазы было несколько меньше чем 1:1. Затем осуществлялась подача кислорода или воздуха в сосуд до необходимого суммарного давления пары + окислитель. В сосуде устанавливалось давление в соответствии с давлением насыщенных паров нефти и давлением окислителя при данной температуре. В бомбе предусмотрены два фланца – верхний и боковой, через которые вводились термопары в газовую и жидкую фазы. Через верхний фланец вводили термопару в газовую фазу. Эта термопара помогала определить момент воспламенения жидкой пленки топлива на электродах при отсутствии воспламенения в газовой фазе. Термопару, вводимую в жидкость, погружали на глубину 15мм. С помощью этой термопары, погруженной в жидкость, регулировался нагрев бомбы до необходимых значений. Температуры проведения эксперимента по зажиганию нефтяных паров варьировались от 20 до 80 °С. Время нагрева до рабочих температур составляло 1.5-2 часа. При комнатных температурах, бомба также выдерживалась не менее 1.5-2 часов. Зажигание осуществлялось искрой с помощью вольфрамовых электродов толщиной 1.5 мм, расположенных соосно в центре бомбы. Уровень топлива ниже уровня электродов позволяло зажигать газовую фазу без непосредственного воздействия искры на жидкую фазу. Предварительные эксперименты показали, что если уровень топлива был ниже 5мм относительно электродов, воспламенение жидкой фазы только за счет разогрева топлива искрой не произойдет.

Были проведены также эксперименты по сжиганию паров нефти в закрытом сосуде в смеси с кислородом, разбавленном азотом в соотношении 50/50. В этих экспериментах в качестве зажигания использовалась проволочная спираль, которая частично погружалась в жидкость. В этом случае воспламенение жидкой фазы должно было быть ограничено только достижением предела для диффузионного горения. Размер и сопротивление спирали подбирались так, чтобы после включения спираль перегорала. Это гарантировало, что энергия, переданная на проволоку достаточна для зажигания топливной смеси, т.к. температура разрушения спирали выше температуры зажигания паров, т.е. порядка 1200 °С.

Давление в бомбе измерялось датчиком ДД10, сигнал с датчика подавался на усилитель и затем на АЦП. По окончании эксперимента топливо сливается под давлением из сосуда, установка очищается и откачивается. В каждом новом эксперименте использовалась новая порция нефти из одной и той же партии (канистры).

Результаты.

Горение паро-воздушной смеси.

Для выявления нижних концентрационных и температурных пределов горения паров нефти с кислородом первоначально были проведены эксперименты на менее агрессивной смеси паров с воздухом. Действительно, исходя из природы нижнего предела [4], и справочных данных [5,6] нижние пределы горения смесей углеводородов с воздухом совпадают с пределами горения смесей углеводородов с кислородом. Поэтому для выявления предварительных границ пределов был проведен эксперимент смеси топливных паров с воздухом.

Эксперименты показали, что нижним температурным пределом для паро-воздушной смеси, ниже которого горение в сосуде отсутствовало, было значение температур порядка 40 °С. Для температур выше этого значения и давлений порядка 0.1-0.45 МПа горение происходило. При увеличении температуры, порог по концентрациям (давлениям окислителя) также сдвигался в большие значения.

На рисунке 1 представлены результаты для $T=58$ °С. Предел по начальному давлению смеси находится вблизи 0.3 МПа.

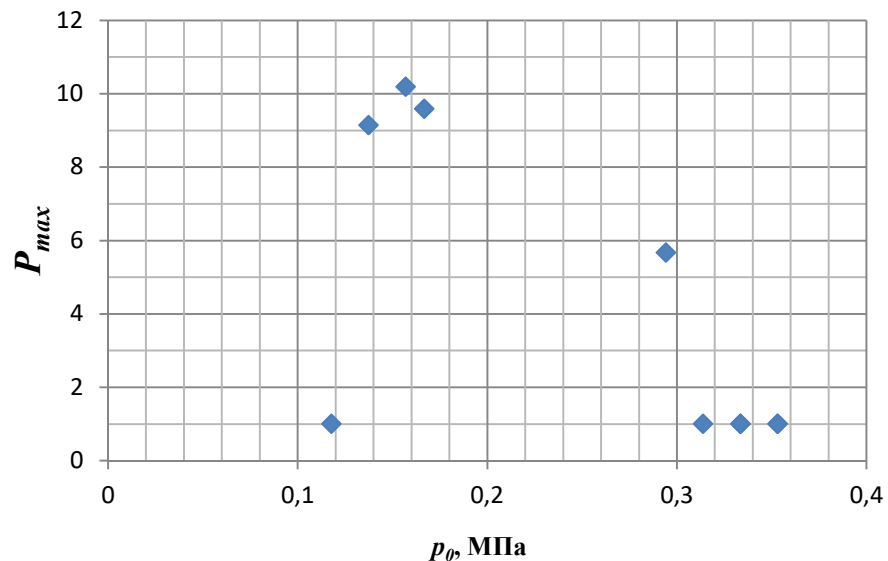


Рис.1 Зависимость относительного максимального давления от начального давления паро-воздушной смеси. Смесью паров топлива с воздухом, $T_0=58$ °С.

Необходимость использования относительных максимальных давлений P_{max} объясняется тем, что этот параметр характеризует, насколько топливная смесь близка к стехиометрии или к пределу. Конечное давление взрыва в сосуде слабо зависит от типа углеводорода, поэтому возможно сравнение давлений, достигаемых в бомбе при горении смеси нефтяных паров с

окислителем и расчетными значениями для смеси пропана с соответствующим окислителем, сделанными в программе Equil из пакета ChemKin [7,8]. Например, из рис. 1 следует, что для начального давления смеси порядка 0.29 МПа, максимальное относительное давление взрыва $P_{max} \leq 5.7$. Это значение близко к максимальному относительному давлению $P_{max}=5.7$ предельной 2% смеси пропана и воздуха, взятой при той же температуре и начальном давлении $p_0=0.3$ МПа, что демонстрирует близость нижнего предела.

Увеличение температуры сосуда приводит к увеличению давления паров топлива, соответственно должно возрастать и предельное парциальное давление окислителя. Например, для температуры топлива порядка 80 °С давление смеси, соответствующее концентрационному пределу смещается вправо и достигает значений порядка 0.4 МПа (рис.2).

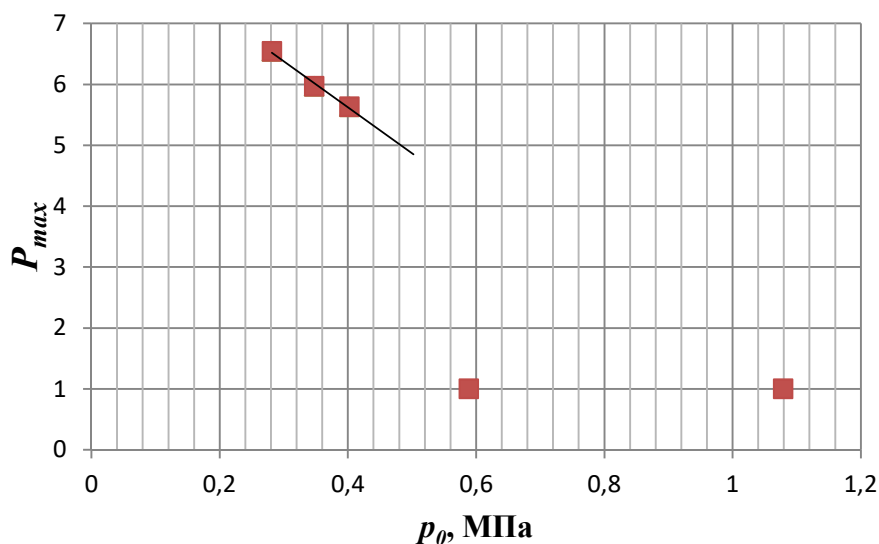


Рис. 2. Зависимость относительного максимального давления от начального давления паро-воздушной смеси. Смесь паров нефти с воздухом, $T_0=80$ °С.

На рисунке 3 дана зависимость предельного начального давления от температуры смеси для трех экспериментов.

Область, находящаяся выше прямой линии, проведенной через экспериментальные точки, является областью распространения пламени. Эксперименты показали, что смесь паров топлива с воздухом ниже 40 °С не горит. На рис. 3 этой температуре соответствует начальное давление смеси порядка 0.19 МПа.

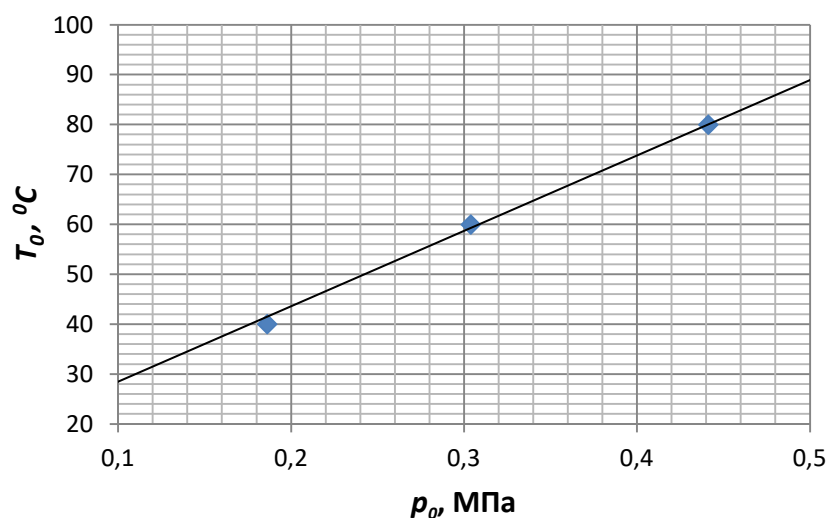


Рис.3 Зависимость давления смеси на пределе от температуры жидкой фазы для паро-воздушной смеси.

Горение паро-кислородной смеси.

Дальнейшие эксперименты проводились в кислороде. Первые же эксперименты на кислородной смеси показали, что горение не подчиняется обычным закономерностям, характерным для горения в газовой фазе при постоянном объеме. Динамика давления приобретает иной вид в отличие от сжигания паро-воздушных и газо-воздушных смесей. На рис. 4 дана зависимость давления в сосуде от времени для двух типов смесей при давлениях 0.29 МПа (воздух, кривая 1) и 0.31 МПа (кислород, кривая 2), температуры жидкости 60 °С. Как видно, для паро-воздушной смеси (кривая 1) динамика давления является типичной для горения в закрытом сосуде [6].

Сразу после зажигания начинается рост давления. Затем, после выгорания всей смеси в газовой фазе, в сосуде достигается максимальное давление на момент времени 0.6 сек. По окончании процесса горения начинается постепенное охлаждение продуктов горения, сопровождающееся падением давления.

Динамика давления для кислородных смесей имеет иной вид. На первом этапе (до 0.25 сек.) скорость роста давления заметно ниже, чем в случае паро-воздушной смеси. С момента 0.25 сек. горение ускоряется и становится быстрее горения для кривой 1. Начиная с 0.5 сек. наступает медленная фаза горения, сопровождающаяся заметными колебаниями давления. В результате этого достигается максимальное давление порядка 2.5 МПа, т.е. $P_{max} = 8$.

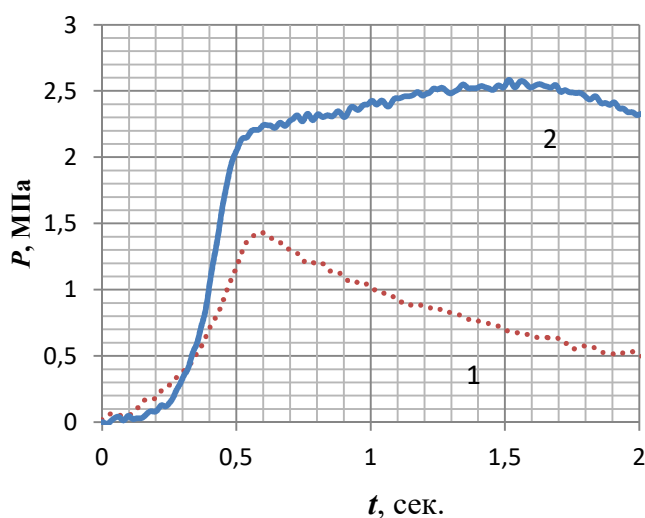


Рис.4 Зависимость давления от времени.

1- в воздухе , 2 - в кислороде.

2-

Сравним экспериментальные данные с расчетными по пропану. Начальное давление паро-воздушной смеси $p_0=0.29$ МПа при температуре топлива $T=58$ °С является предельными и для этих условий максимальное относительное давление $P_{max}=5.1$ (рис. 4, кривая 1). Как известно, при замене воздуха на чистый кислород для углеводородов концентрационный предел не должен существенно меняться [4-6], это касается и максимального давления, которое на нижнем концентрационном пределе для углеводородов будет $P_{max} \leq 6$. Поэтому ожидалось, что и на кислороде не будет существенного подъёма максимального давления, а при увеличении начального давления свыше 0.3 МПа ожидался выход за предел и прекращение горения. Для обоснования этих утверждений приведём расчет максимальных давлений в программе Equil из пакета ChemKin [7,8]. В качестве примера, рассчитаем значения максимальных относительных давлений предельной смеси 2% пропана с воздухом и кислородом при начальном давлении 0.1 МПа и начальной температуре 20 °С. Рассчитанное давление взрыва при таких условиях для воздушной смеси – $p_{max}=0.62$ МПа , а для 2% смеси пропана с кислородом при тех же значениях температуры и давления – $p_{max}=0.60$ МПа. Как видно из примера, горение кислородных и воздушных смесей пропана на бедном пределе не дает существенной разницы в максимальных давлениях, что указывает на совпадение границы нижнего концентрационного предела для воздушной смеси и кислородной. Но в случае с данными из рис.4, кривая 2 максимальное давление превышает расчетное. Наиболее вероятно влияние жидкой фазы на горение. Ввиду того, что горение происходит на бедном пределе, после выгорания паровой фазы в сосуде

наблюдается избыток кислорода, способного поддержать горение жидкого топлива в диффузионном режиме.

Для сравнения был проведен эксперимент по сжиганию в сосуде с нефтью бедной смеси 4% пропана с кислородом (рис.5). Температура топлива и стенок сосуда $23.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, начальное давление $p_0=0.29\text{ МПа}$, соотношение газовой и жидкой фазы приблизительно 1:1.

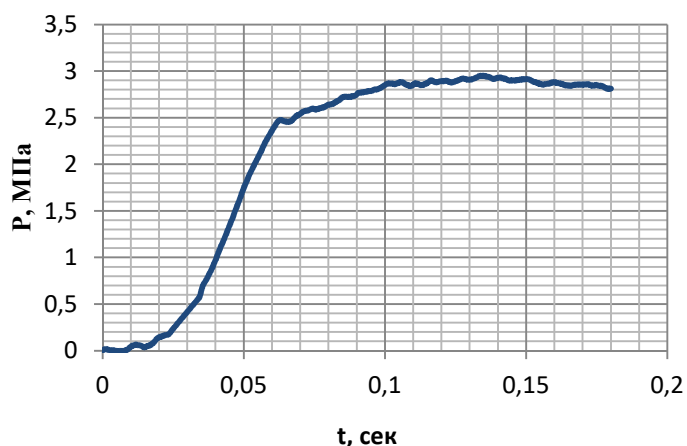


Рис. 5. Зависимость давления от времени, смесь 4% пропана с кислородом.

Зависимость давления от времени подобна горению паро-кислородной смеси на пределе (рис.4, кривая 2), за исключением скорости горения, которая для стехиометрической смеси пропана с кислородом оказалась на порядок выше. Также как и на рис.4, здесь, начиная с 0.06 сек., присутствует медленная фаза горения, связанная с диффузионным горением. Относительное давление в сосуде на момент 0.06 секунды $P_l=8.4$, расчетное относительное максимальное давление для данной смеси $P_{max}=8.5$. В тоже время, максимальное относительное давление $P_{max}=10$ на момент 0.1–0.15 сек. в данном эксперименте превышает расчетное. Это указывает на реагирование паров нефти, т.к. избыточное количество кислорода, оставшееся после выгорания смеси в газовой фазе способно поддержать горение жидкого топлива. Эксперименты с чистым кислородом показали, что во всем диапазоне начальных давлений от 0.03 МПа до 0.5 МПа и температур в диапазоне $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходило горение. Таким образом, температурный предел для смеси паров нефти с чистым кислородом равен $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при температурах ниже $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ горения не было, а предела по начальному давлению кислорода выявлено не было.

Для паро-кислородной среды увеличение парциального давления кислорода в сосуде не приводило к уменьшению максимальных давлений, и

гашению, а только увеличивало конечное давление. И чем выше было начальное давление, тем больше было конечное. Такая природа горения в кислороде резко отличается от горения паро-воздушных смесей, в которых максимальное давление уменьшается при увеличении парциального давления воздуха в сосуде (естественно, на стороне бедной ветви топливо/окислитель).

На рис. 6 дана зависимость прироста абсолютного давления от начального давления для экспериментов при разных температурах. Тенденция показывает, что вне зависимости от температуры жидкого топлива, наблюдается увеличение максимального давления от начального давления смеси.

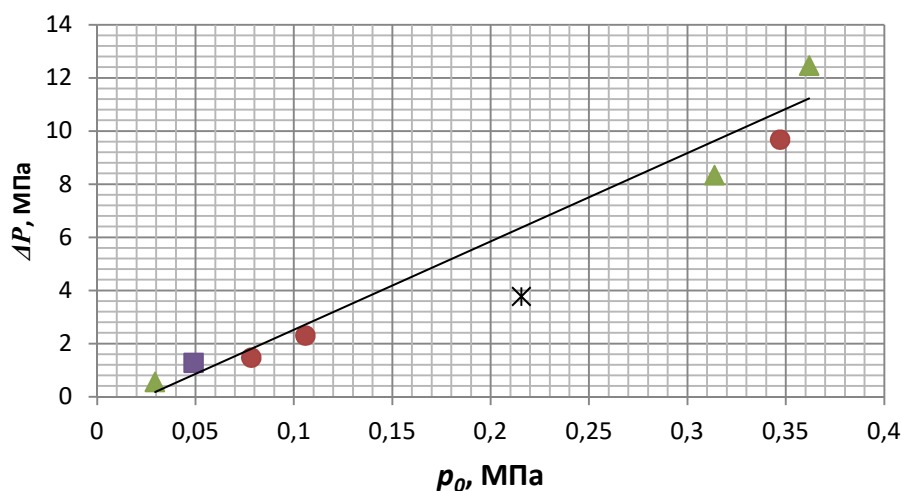


Рис. 6. Зависимость максимального прироста давления от начального абсолютного давления смеси паров нефти с кислородом. Температура нефти в диапазоне 30-80 °С. (кружки 30 °С, треугольники 60 °С, квадрат 80 °С, звездочка 40 °С).

Остается открытым вопрос о зажигании электродами жидкости (описание установки и методов зажигания дано выше во введении). Здесь может быть два варианта зажигания и распространения. Первый – воспламенение жидкого топлива от горячих продуктов горения газовой фазы и дожигание остаточного кислорода в диффузионных фронтах. Второй вариант – воспламенение и распространение пламени по пленке жидкости, которая появляется на электродах и стенках сосуда после некоторой выдержки перед зажиганием (порядка одного часа). Передача реакции по пленке является наиболее вероятной в случае, когда соблюдается предел распространения по газовой фазе. Для подтверждения распространения был проведен эксперимент при постоянном давлении в стеклянной трубе с открытым торцом. В трубу

поместили подложку из меди с предварительно нанесенным тонким слоем нефти. В трубу подавался кислород, который вытеснял оставшийся воздух. После происходило зажигание. При температурах порядка 25-30 °С наблюдалось и воспламенение и распространение пламени по пленке.

Таким образом, на бедной стороне в газовой фазе всегда присутствует избыток кислорода. Если реакция передается от газовой фазы жидкости за счет горячих продуктов, остаток окислителя поддержит горение жидкости в диффузионном режиме. Или же, если условия ниже предела для газовой фазы, возможно распространение по пленке топлива, что подтверждено в независимом эксперименте.

Эксперименты с разбавлением смеси азотом.

Помимо чистой кислородной среды использовалось разбавление кислорода азотом в соотношении 50/50.

Эксперименты для этой группы проводились с зажиганием проволочной спиралью. Спираль частично погружалась в жидкость, что позволяло избавиться от влияния на зажигание топливной пленки на электродах. Особенность горения пленки заключается в том, что скорости распространения зависят от параметров пленки и подложки, на которой эта пленка конденсируется [9], но толщина пленки в экспериментах не контролировалась.

На рис. 7 дана зависимость относительных максимальных давлений взрыва в сосуде от начального давления смеси.

Из рисунка можно выделить две области горения – область газофазного распространения волны горения по сосуду, например, нисходящая ветвь для 26 °С от 0.05 МПа до 0.1 МПа и область диффузионного горения (от 0.1 до 0.5 МПа).

Для температур топлива ниже 30 °С и низких начальных давлениях порядка 0.1 МПа, относительные максимальные давления могут быть $P_{max} \leq 4$ – это меньше чем в случае горения предельной кислородной смеси пропана. Вероятно, при таких температурах горение происходит только по поверхности жидкого топлива и кислород полностью не выгорает.

При увеличении температуры топлива, начинает возрастать концентрация паров топлива в сосуде. Как видно на рис.7 это приводит к смещению вправо и вверх минимума давления и становится выше 5. При высоких температурах этот минимум вырождается.

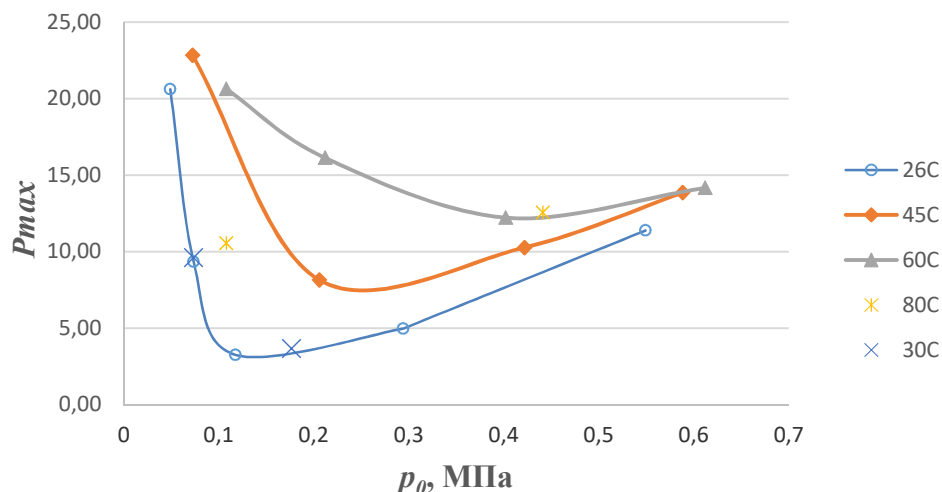


Рис. 7. Зависимость отношения максимального давления к начальному давлению от начального давления для различных температур. Зажигание провололочкой, смесь кислород/азот 50/50.

Выводы

Проведены эксперименты по горению паров нефти в смеси кислорода и воздуха в закрытом сосуде.

Показано, что для кислородных смесей температурный предел порядка 27°C. Предел для паро-воздушной смеси порядка 40°C.

Нижний концентрационный предел для чистой паро-кислородной смеси не соответствует концентрационному пределу для паро-воздушной смеси вне зависимости от температуры топлива и для начальных давлений смеси 0.05-0.45 МПа не найден.

Причиной повышения давления в закрытом сосуде в условиях ниже бедного концентрационного предела в паро-кислородной смеси является диффузионное горение топлива, зажигающегося от горячих продуктов сгорания газовой фазы, либо поджигания первоначально сконденсировавшейся пленки топлива на электродах и дальнейшего распространения пламени по пленке непосредственно на поверхность жидкого топлива.

Для смеси кислорода с азотом в соотношении 50/50 зависимость относительного максимального давления имеет минимум практически для всех температур топлива. При увеличении температуры топлива происходит смещение минимума давления в сторону более высоких начальных давлений смеси. В этих экспериментах в области минимума получены относительные

давления $P_{max} \leq 4$. Это значительно ниже, чем для газофазного горения углеводородов в воздухе на нижнем пределе.

Литература

1. Babkin V.S., Korzhavin A.A., Bunev V.A. Propagation of premixed explosion flames in porous media. // *Combust.Flame.* – 1991. – Vol. 87, N 2. – P. 182-190.
2. Robert Zalosh. Deflagration suppression using expanded metal mesh and polymer foams. *J. Loss Prevention in the Process Industries* 20 (2007) p. 659-663
3. Rashad Javadli, Arno de Klerk. Desulfurization of heavy oil. *Appl Petrochem Res* (2012) 1:3–19 DOI 10.1007/s13203-012-0006-6
4. Law C. K. *Combustion Physics.* — New York: Cambridge Univ. Press, 2006.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2-х книгах; кн. 2/А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. - М.: Химия, 1990. – 384 с.
6. Zabetakis, Michael G. Flammability (characteristics of combustible gases and vapors. Washington U.S. Dept. of the Interior, bureau of Mines (1965). 121 p. illus., tables. (U.S. Bureau of Mines. Bulletin 627)
7. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. “PREMIX”. Sandia National Laboratories Report No SAND85-8240.
8. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories SAND 89-8009B.
9. Namyatov I. G., Korzhavin A. A. Flame spread over a liquid fuel film in an oxygen-enriched environment. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2023, Vol. 59, No. 1, pp. 39–48.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО НАБЛЮДАЕМАЯ ДВОЙНАЯ КРИТИЧНОСТЬ ПРИ ГОРЕНИИ ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

С.Н. Копылов^{1,3*}, П.С. Копылов², И.А. Тетерин²

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, 143903 г. Балашиха*

² *Академия государственной противопожарной службы, 129626 г. Москва*

³ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 г. Москва*

**E-mail: firetest@mail.ru*

Аннотация. На основании известных и вновь полученных экспериментальных данных показано существование двух различных кинетических режимов горения газовых смесей при атмосферном начальном давлении, предсказанных теорией цепно-тепловой взрыва. Обсуждается их проявление в структуре пламени. С позиций представлений о доминирующей роли конкуренции разветвления и обрыва цепей рассматривается влияние на концентрационные пределы распространения пламени метановоздушных смесей добавок более тяжелых алканов.

Ключевые слова: структура пламени, горение, цепно-тепловой взрыв, кинетический режим горения, ингибирование.

Список принятых обозначений:

1. ЦТВ – цепно-тепловой взрыв
2. КПР – концентрационные пределы распространения пламени
3. ВКПР – верхний концентрационный предел распространения пламени
4. НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени

ВВЕДЕНИЕ

Согласно теории цепно-тепловой взрыва (ЦТВ), предложенной В.В. Азатыном в статье [1] и развитой в его дальнейших публикациях (см., например, [2-4]), горючая газовая смесь сначала воспламеняется при выполнении условия

$$f \geq g - 2(w_0 k)^{0,5}, \quad (1)$$

где f - скорость размножения активных промежуточных частиц, g - скорость их гибели, w_0 - скорость зарождения цепей, k - константа скорости реакции нелинейного разветвления цепей. По мере развития цепной лавины усиливается саморазогрев (выполняется условие

$$\dot{q}_+ \geq \dot{q}_-, \quad (2)$$

где \dot{q}_+ - скорость теплоприхода, \dot{q}_- - скорость теплоотвода, T – температура), и при выполнении условий (2) и (3)

$$d\dot{q}_+/dT \geq d\dot{q}_-/dT, \quad (3)$$

происходит тепловой взрыв.

Отсюда следует наличие двух различных кинетических режимов цепного газофазного горения, разделяемых скачкообразным переходом: первый, возникающий при одновременном выполнении условий (1) и (2), с относительно невысоким ростом давления ΔP_{\max} , развиваемого при горении, и второй, имеющий место при одновременном выполнении (1), (2), (3), когда ΔP_{\max} значительно больше, а процесс протекает интенсивнее.

Предсказанные различные кинетические режимы наблюдались как при низких начальных давлениях горючих газовых смесей, так и при начальных давлениях, близких к атмосферному [2,5,6]. При горении ингибированных смесей (рисунок 11.XI [2]) переход между режимами выглядит как излом на зависимости ΔP_{\max} от концентрации ингибитора при фиксированном содержании горючего газа. Аналогичную картину можно получить, обработав приведенные в [5] экспериментальные данные по изменению ΔP_{\max} при горении смеси водород - тетрафтордибромэтан – воздух. При атмосферном давлении два различных кинетических режима цепного газофазного горения наблюдались и в неингибированных смесях H_2 и CH_4 с воздухом, причем критический переход совпадает с концентрационными пределами детонационноспособных смесей [6].

Отметим, что в упомянутых выше работах наличие двух различных кинетических режимов газофазного цепного горения определялось прежде всего по величине ΔP_{\max} .

Авторы доклада [7] на Международном Симпозиуме по горению 1991 г. показали путем сравнения экспериментальных и расчетных данных, что для широкого спектра горючих систем (метана, этана, пропана, этилена и ацетилен с воздухом, водорода и смеси H_2/CH_4 с O_2/N_2 , в том числе в присутствии ингибитора (CH_3Br)) как верхний (ВКПР), так и нижний (НКПР) пределы распространения пламени определяются конкуренцией реакций разветвления и обрыва реакционных цепей, за исключением случая очень широких пламен, для которых концентрационные пределы количественно определяются только с учетом радиационных теплопотерь, что подтверждает справедливость теории ЦТВ. Далее в исследовании [7] показано, что реакция $H + O_2 \rightarrow OH + O$ является доминирующей реакцией разветвления для всех бедных и богатых

смесей, реакция обрыва цепей $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ доминирует в бедных смесях, а в богатых основная реакция обрыва может быть иной в зависимости от состава горючей системы. На основании определяющей роли конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в [7] интерпретировано влияние давления на верхний предел распространения пламени и существование предельной температуры горения. Сделанные в [7] выводы были подтверждены в [8,9] применительно к НКПР горючих газовых сред при атмосферном и более высоких давлениях.

В последнее время появилось большое количество расчетных работ, в которых делается вывод об определяющей процесс газофазного горения роли цепного механизма реакции при начальных давлениях, равных, или превышающих атмосферное. В статье [10] выполнен расчет времени задержки воспламенения и нормальной скорости распространения пламени, оценка пределов перехода в детонацию для природного газа и метана с помощью программы CHEMKIN. В [11] проведено моделирование горения метана в кислороде в диапазоне начальных давлений от 0,1 до 10 МПа, Работа [12] посвящена расчету нормальной скорости распространения стехиометрического и бедных пламен смеси метана с кислородом при атмосферном и более высоких давлениях. В [13] изучено влияние водяного пара на горение метана с использованием 9 наборов элементарных реакций для расчета нормальной скорости распространения пламени, времени задержки воспламенения и концентраций CO и NO. В [14] численными методами исследовано влияние небольших добавок водорода к легким алканам и показано, что присутствие водорода в системе промотирует горение основного горючего за счет увеличения концентрации H и OH. Наконец, в [15] авторы возвращаются к изучению горения околопредельных метановоздушных смесей при повышенных давлениях и начальных температурах, характерных для бурения газовых скважин. Необходимость учета цепно-тепловой природы распространения пламени в смесях алканов с воздухом при оценке значений концентрационных пределов распространения пламени (КПР) отмечена в [16, 17].

Несмотря на то, что авторы цитированных расчетных работ признают доминирующую роль цепного механизма в процессе газофазного горения, по определявшимся в этих работах параметрам (нормальной скорости распространения пламени, времени задержки воспламенения) следующая из теории ЦТВ двойная критичность не прослеживается. Из результатов выполненных расчетов не видно также, насколько экспериментальные и расчетные значения КПР отличаются от результатов расчета ВКПР и НКПР согласно классической тепловой теории горения Н.Н. Семенова [18,19].

В настоящей работе проведено подробное исследование особенностей критического перехода между двумя кинетическими режимами горения газовоздушных смесей, реагирующих по цепному механизму, на примере смеси пропан – трифторметан – воздух. Также выполнено экспериментальное исследование концентрационных пределов распространения пламени CH_4 с 50 % масс. C_3H_8 / 50 % масс. C_4H_{10} и воздухом и проведено сравнение полученных значений КПР с результатами расчета на основе тепловой теории горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились при атмосферном начальном давлении и комнатной начальной температуре на установке "Вариант", схема которой представлена на рисунке 1. Данная установка предназначена для измерения концентрационных пределов распространения пламени, максимального давления, развиваемого при горении (ΔP_{max}), и максимальной скорости нарастания давления при горении $(dP/dt)_{\text{max}}$ в диапазоне начальных давлений 0,1-4,0 МПа.

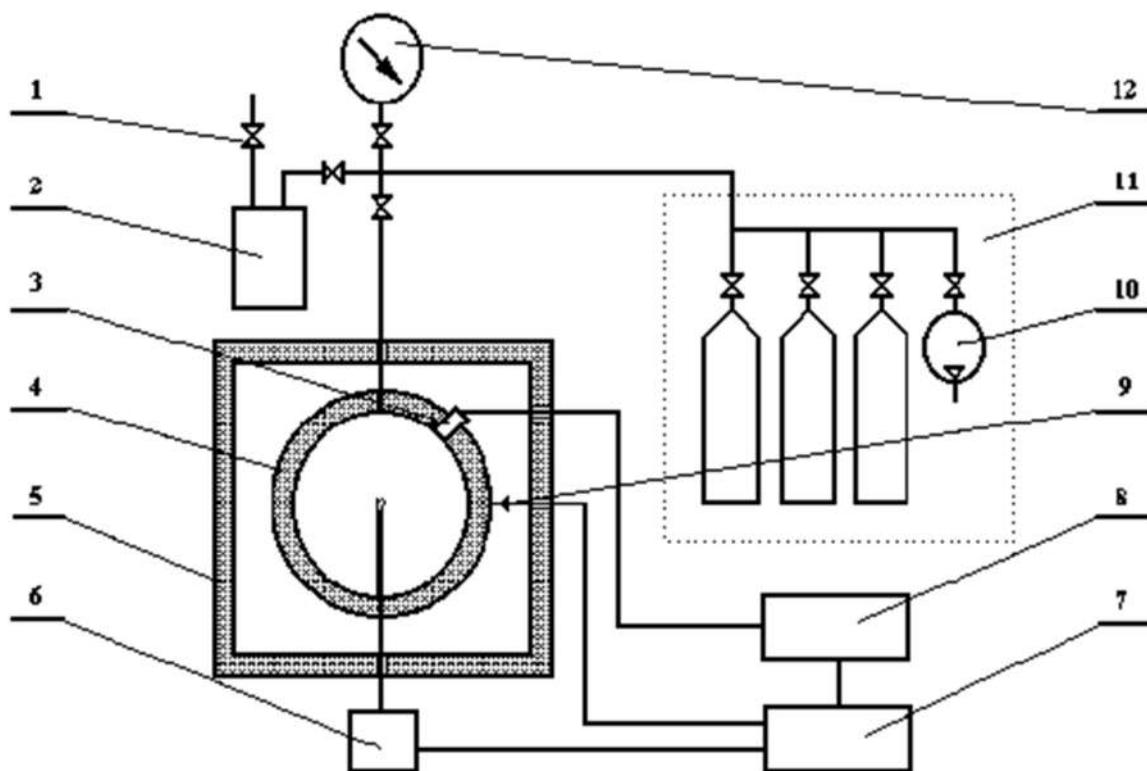


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки "Вариант": 1 - кран; 2 - парогенератор; 3 – датчик давления; 4 – реакционный сосуд; 5- термостат; 6 – устройство зажигания; 7 – контрольная панель; 8 - осциллограф; 9 - термопара; 10 – вакуумный насос; 11 – система ввода газов; 12 - вакуумметр.

Реакционный сосуд установки из нержавеющей стали представляет собой сферу диаметром 20 см (объем 4,2 л). Установка имеет систему приготовления газовых смесей по парциальным давлениям и систему вакуумирования. Требуемая газовая смесь формируется по парциальным давлениям в реакционном сосуде, предварительно вакуумированном до 0,5 кПа. Газовые смеси зажигались при помощи искрового источника зажигания с энергией 2 Дж, расположенного в центре реакционного сосуда. Регистрация распространения пламени производилась при помощи датчика давления "Сапфир-22" с постоянной времени около $3 \cdot 10^{-3}$ с с записью на цифровом осциллографе. Принималось, что распространение пламени имеет место, если рост давления превышает 30 кПа. Относительная погрешность определения концентрационных пределов влияния добавок на распространение пламени, максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва не превышала 10 %.

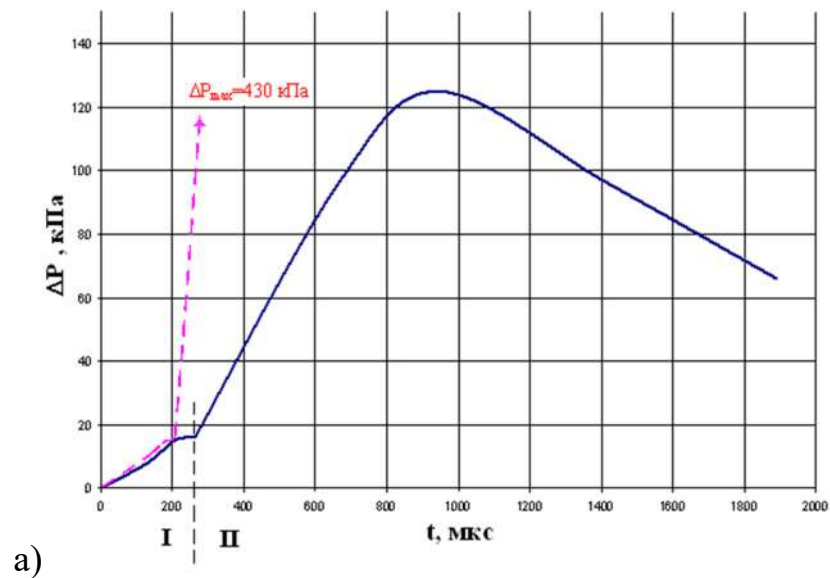
В экспериментах использовалась смеси пропана и воздуха, как содержащие ингибитор (CF_3H), так и без него. Пропановоздушная смесь была выбрана из-за относительно невысокой нормальной скорости горения (0,39 м/с [20]), что должно облегчать визуализацию перехода газофазного горения в режим цепно-теплового взрыва.

Также было проведено экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени смесей CH_4 с 50 % масс. C_3H_8 / 50 % масс. C_4H_{10} с воздухом.

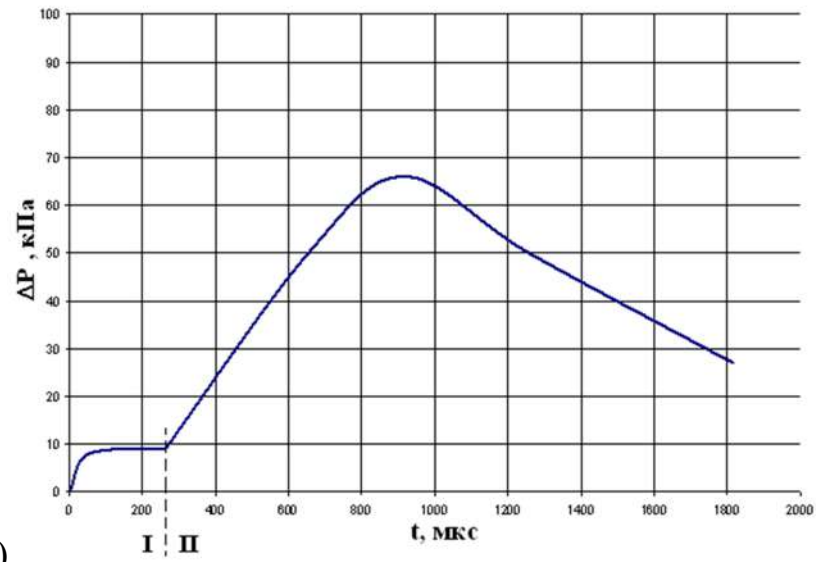
Требуемые газовые смеси составлялись непосредственно в реакционном сосуде. На перемешивание смеси отводилось 30 минут. Перед проведением опыта по вакуумметру контролировалось соответствие давления в реакционном сосуде атмосферному давлению. При давлении в реакционном сосуде, равном атмосферному, осуществлялось зажигание смеси. В ходе эксперимента фиксировалось максимальное давление взрыва и максимальная скорость нарастания давления взрыва в реакционном сосуде. Для каждой состава исходной смеси опыт повторялся не менее 5 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

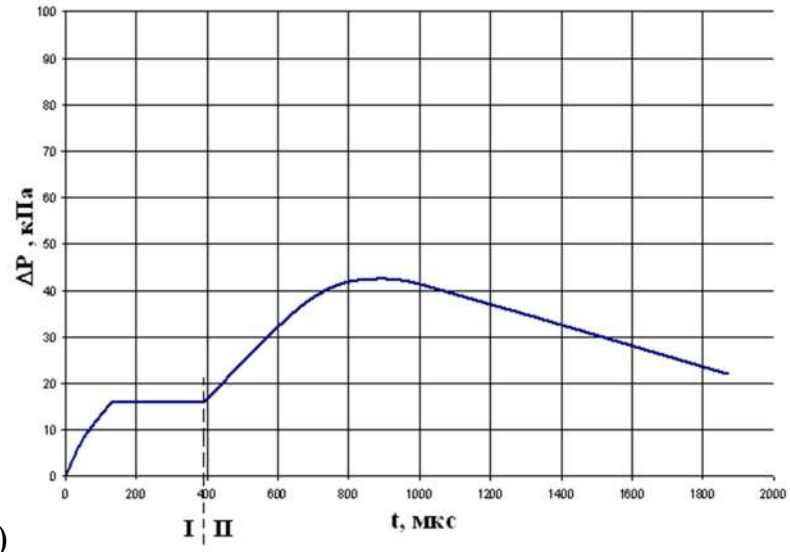
Как следует из представленных на рисунке 2 данных, при добавке CF_3H в богатую смесь пропана с воздухом кривая изменения давления от времени имеет две кардинально различные области: I - S – образная кривая, выходящая на плато и характеризующаяся небольшим ростом давления (до 16 кПа) и область II со значительно более интенсивным горением, давления в которой в 2,6 – 26,9 раза превышают давления на начальном участке.



а)



б)



в)

Рисунок 2. Переход в ЦТВ при горении смеси 8 % (об.) C_3H_8 – CF_3H – воздух. $[CF_3H] = 2$ % (об.) (а), 4 % (об.) (б), 6 %

При фиксированной концентрации пропана (8 % (об.)) и одном и том содержании CF_3H в смеси (2 % (об.)) случайное изменение начального состава системы в пределах экспериментальной ошибки (0,1 % (об.)) приводит к росту ΔP_{max} в 3,44 раза (рисунок 2а). Такая картина, принципиально не описываемая с позиций классической тепловой теории горения, является наглядной визуализацией перехода цепного горения в режим ЦТВ: область I соответствует сопровождающемуся саморазогревом цепному процессу (одновременное выполнение условий (1) и (2)); область II – цепно-тепловому взрыву (одновременное выполнение условий (1), (2) и (3)). Резкий переход от области I к области II свидетельствует также о существовании критической температуры перехода в цепно-тепловой взрыв, что полностью соответствует изложенной в [1-3] концепции цепно-теплого взрыва.

Представленные на рисунке 2 данные не являются чем-то уникальным, присущим только горению смеси пропана с воздухом. Аналогичная картина наблюдается, например, и при горении смеси 1,1-дифторэтана с хлором в присутствии O_2 (рисунок 3).

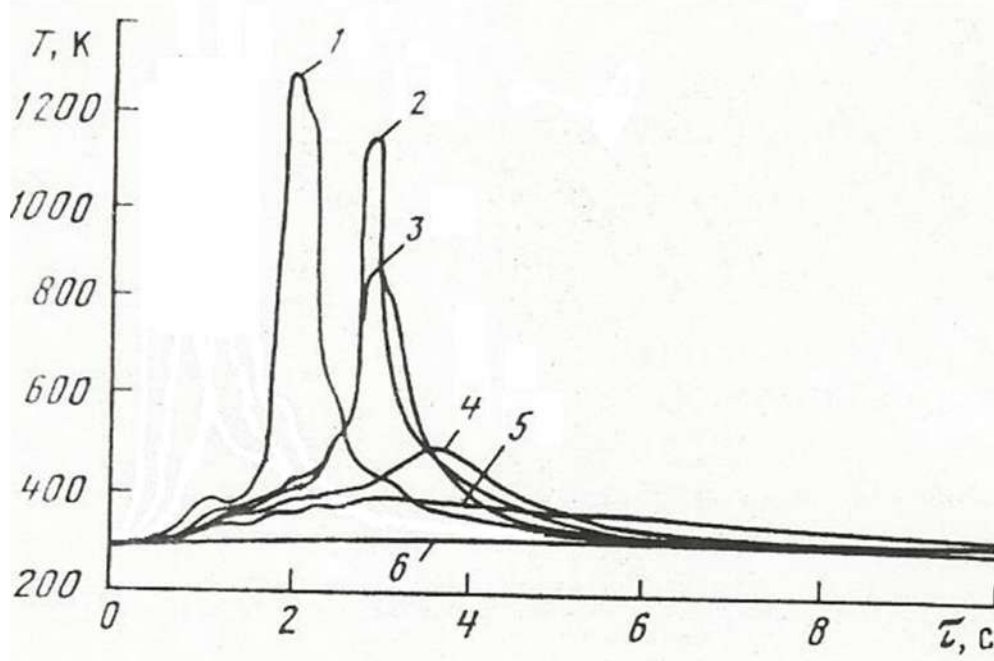


Рисунок 3. Изменение температуры во времени в центре реакционного сосуда при протекании фотохимической реакции в смеси $0,25 \text{CF}_2\text{HCH}_3 + 0,75 \text{Cl}_2$ и $[\text{O}_2] = 2,0$ (1); 3,0 (2); 4,0 (3); 5,0 (4); 10,0 (5); 20,0 (6) % (об.) [21].

При аккуратной фиксации экспериментальных результатов подобная характерная зависимость давления от времени наблюдается и при горении быстрогорящих смесей (например, водородовоздушных) при высоких (порядка атмосферного) начальных давлениях. В частности, при проведенном нами анализе литературных данных такая зависимость была обнаружена на рисунке

10.XI книги [2] (см. рисунок 4): начальный участок зависимости развивающегося при горении давления от времени на интервале 0 – 10 мс имеет характерную S-образную форму с выходом на плато 0,25 атм; затем происходит переход в ЦТВ, характеризующийся резким ростом давления.

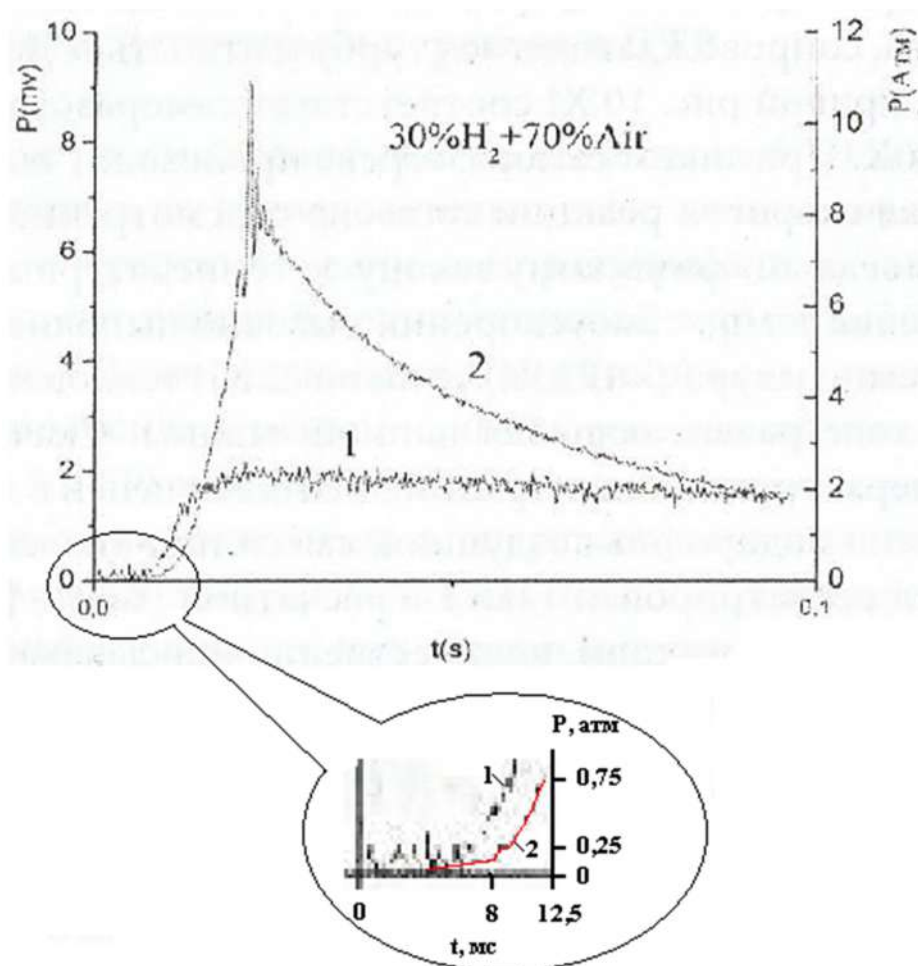


Рисунок 4. Осциллограммы хемилюминесценции (1) и давления (2) при переходе горения смеси 30 % H_2 с воздухом в ЦТВ (рисунок 10.XI [2]).

На рисунке 5 представлены экспериментально определенные концентрационные пределы распространения пламени для смеси метан/пропан/бутан/воздух при соотношении пропана и бутана 50:50. Видно, что на верхнем пределе при большом содержании метана в смеси отклонения от линии по правилу Ле Шателье нет, однако при увеличении процентного содержания пропан-бутана происходит заметное снижение ВКПР. Полученные результаты коррелируют с данными статьи [22], в которой указывалось на нелинейность КПР смесей горючих газов, а также [6], где подобное отклонение было установлено для смесей метана с пропаном и бутаном, содержащих добавку пропилена.

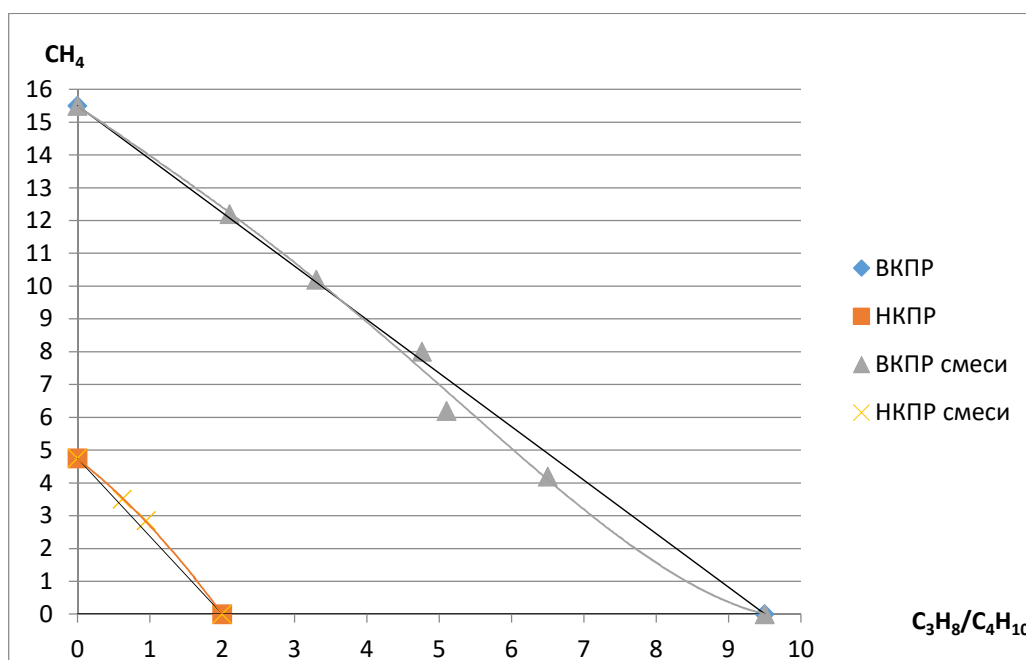


Рисунок 5. КПП смеси метан/пропан/бутан/воздух

При этом между данными рисунка 5 и диссертации [6] существует различие: при наличии пропилена в смеси сужение области распространения пламени в области ВКПР экспериментально наблюдается не только в области бедных по метану смесей, но также в области стехиометрической и богатых смесей. Данное расхождение можно объяснить, проанализировав кинетические параметры реакций, ответственных за самоингибирование горения углеводородов в пламени. Используя данные работ [23-25], легко убедиться, что для реакций



значения предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакции очень близки, а значения энергий активации равны соответственно $E_1=57,65$ кДж/моль [23], $E_2=44,82$ кДж/моль [24], $E_3=5,15$ кДж/моль [25]. Кроме того, реакция (3) не приводит к выбросу молекулярного водорода в реагирующую систему, поэтому добавка пропилена в смесь дает более сильное ингибирование горения метана по сравнению с пропаном, что и наблюдается в эксперименте.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование особенностей критического перехода между двумя кинетическими режимами горения газоздушных смесей, реагирующих по цепному механизму. На примере горения пропановоздушных смесей, содержащих ингибитор, в полном согласии с предсказаниями теории цепно-

теплового взрыва было экспериментально подтверждено наличие двух кардинально различных режимов горения.

На основании анализа экспериментальных данных других работ показано, что экспериментально наблюдавшаяся в настоящей работе картина характерна как для медленногорящих, так и для быстрогорящих газовых смесей.

Наблюдавшиеся на кривой изменения давления от времени при горении газовых смесей две четко выраженные и кардинально различные области являются проявлением общих закономерностей, которым в широком диапазоне давлений (от низкого (порядка 20 торр) до высокого (порядка атмосферного)) подчиняются реагирующие по цепному механизму горючие газовые смеси.

С позиций представлений о доминирующей роли конкуренции разветвления и обрыва цепей рассматривается влияние на концентрационные пределы распространения пламени метановоздушных смесей добавок более тяжелых алканов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 88. № 2. С. 288.
2. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноглазков: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2017. 448 С.
3. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Копылов С.Н. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 5. С. 12.
4. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. Москва: ОИВТ РАН, ИСМиПМ РАН, 2020. 360 С.
5. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1979. 368 С.
6. Копылов С.Н. Новые классы эффективных гомогенных ингибиторов газофазного горения и развитие научных основ их использования: Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: ВНИИПО, 2001. 250 С.
7. Law C.K., Egolfopoulos F.N. // Symposium (International) on Combustion. 1991. V. 23 (1). P. 413.
8. Egolfopoulos F.N., Holley A.T., Law C.K. // Proceedings of the Combustion Institute. 2007. V. 31 (2). P. 3015.
9. Zhang H., Fan R., Wang Sh., et al // Proceedings of the Combustion Institute. 2011. V. 33 (1). P. 1171.
10. Crane J., Shi X., Xu R., Wang H. // Combustion and Flame. 2022. V. 237. P. 111719.

11. Monnier F., Ribert G. // *Combustion and Flame*. 2022. V. 235. P. 111735.
12. Zhang P., Zsely I.G., Papp M., et al // *Combustion and Flame*. 2022. V. 238. P. 111867.
13. Mohapatra S., Garnayak S., Lee B.J., et al // *Fuel*. 2020. V. 288 (4). P. 119710.
14. Salzano E., Pio G., Ricca A., Palma V. // *Fuel*. 2018. V. 234 (4). P. 1064.
15. Li P., Liu Zh., Ricca A., Li M., et al // *Energy*. 2023. V. 269. P. 126786.
16. Versailles P., Watson G.M.G., Lipardi A.C.A., Bergthorson J.M. // *Combustion and Flame*. 2016. V. 165. P. 109.
17. Luo Z., Liang H., Wang T., et al // *Process Safety and Environmental Protection*. 2021. V. 146. P. 369.
18. Семенов Н.Н. // *Журнал физической химии*. 1940. Т. 23. № 1. С. 251.
19. Семенов Н.Н. // *Избранные труды*. М.: Наука, 2005. Т.3 499 С.
20. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2 книгах, кн. 2.* – М.: Химия, 1990, 384 С.
21. Бегишев И.Р., Беликов А.К., Полуэктов В.А. // *Химическая физика*. 1997. Т. 16. № 7. С. 288
22. Бунев В.А., Бабкин В.С. // *Физика горения и взрыва*. 1975. Т. 11. № 1. С. 135.
23. Sutherland J.W., Su M.-C., Michael J.W. // *International Journal on Chemical Kinetics*. 2001. V. 33. P. 669.
24. Lin C.-C., Chen W.-Y., Matsui H., Wang N.-S. // *Journal of Chemical Physics*. 2017. V. 147(6). P. 064304.
25. Curran H.J. // *International Journal on Chemical Kinetics*. 2006. V.38. P. 250.

ТЕПЛООБМЕН ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Я.В. Козлов, А.А. Коржавин

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090 г. Новосибирск, Россия

e-mail: korzh@kinetics.nsc.ru

Аннотация

Работа посвящена особенностям процесса теплообмена между газом и твердой фазой пористой среды, выявленных при измерении температуры газа с помощью термопары, в процессе горения смеси газов в закрытом сосуде. Проведены измерения температуры газа и пористой среды с помощью тонкой термопары в двух процессах: сжатие газа и охлаждение газа в данной поре после прохождения пламени. Показано, что в процессе сжатия газа с постоянной скоростью термопара позволяет измерить установившуюся температуру газа, при этом запаздывание установившегося значения зависит от диаметра термопары. Показано, что в процессе охлаждения мгновенно нагретого газа результаты измерения температуры газа с помощью термопары будут существенно занижены из-за высокой теплоемкости термопары по сравнению с теплоемкостью газа в поре. Указанные эффекты являются причиной существенных ошибок измерения температуры, а также ошибки в пространственной координате. Показано, что интенсификация процесса охлаждения газа при колебаниях давления является причиной гашения пламени в пористой среде на стадии перехода из свободного пространства в пористую среду, которая происходит на фоне сильных колебаний давления.

Ключевые слова: горение, пористая среда, горение в замкнутом сосуде, распространение пламени, теплообмен

Введение

Как известно, процесс распространения пламени в закрытом сосуде без пористой среды (ПС) осуществляется с постоянным сжатием свежей смеси за счет работы расширения продуктов горения. Каждый последующий объем свежего газа сгорает при новых термодинамических условиях по давлению и температуре. Рост давления по сосуду и рост температуры свежей смеси в сосуде без пористой среды осуществляется в соответствии с законом адиабатического сжатия [1, 2]. Распространение пламени в сосуде, частично заполненном пористой средой, приводит к поджатию смеси, находящейся как в ПС, так и в свободном пространстве. Процесс сжатия газа в свободном пространстве,

приводит к увеличению температуры свежего газа и продуктов сгорания, что также приводит к росту теплоотода в стенку. Как сильно в случае реального теплоотода будет отличаться давление и температуры смеси от адиабатических значений зависит от того, как происходит процесс сжатия и расширения газа. Расчет средней температуры газа в условиях свободного объема и в пористой среде проводился в работе [3], но не было сопоставления с экспериментальными данными по температуре.

В данной работе ставится цель описать процесс теплообмена в отдельной поре и сравнить с экспериментально измеренной температурой. Рассматриваются два процесса. Первый процесс – это изменения температуры свежей смеси при росте давления по ходу распространения пламени, а второй процесс – нагрев и охлаждение газа в процессе распространения пламени.

Эксперимент

Экспериментальный сосуд представлял собой вертикальную трубу квадратного сечения 48x48мм длиной 0.96 м. Труба частично заполнялась пористой средой (0.3 м от нижнего конца трубы) и после вакууммирования заполнялась горючей смесью пропана с воздухом. Зажигание искрой производилось в верхней части трубы. После зажигания пламя сначала распространялось в верхней, свободной от пористой среды, части трубы, а затем оно либо гасло при входе в ПС, либо продолжало распространяться в пористой среде, в зависимости от состава смеси.

В качестве пористой среды использовались кольца Рашига, представляющие собой полые цилиндры длиной $L=7.5$ мм, внешним диаметром $D=6.5$ мм и диаметром внутреннего цилиндрического канала $d=2$ мм. Характерная пористость при засыпке такими цилиндрами с учетом внутренней полости $\varepsilon \approx 0.5$ [4].

Для определенности постановки граничных условий температура измерялась в канале цилиндра, по его оси симметрии. Для измерения температуры газа в пористой среде, на глубине 12 см от границы раздела «свободный объём /пористая среда» ($L=18$ см от конца трубы) размещался датчик температуры на основе V-образной вольфрам рениевой термопары W/Re (5/25). Диаметр нитей термопары составлял 15 мкм, угол между нитями около 30° . Нити термопары не защищались каким-либо покрытием. Такая конструкция термопары неточно соответствовала теоретической постановке задачи о нагреве термопары, но обеспечивала приемлемую фиксацию спая термопары на оси симметрии цилиндрического канала.

Введённый вовнутрь трубы датчик затем засыпался пористой средой. При этом ось симметрии канала датчика была перпендикулярна оси симметрии трубы. Предполагалось, что такое положение канала будет максимально

соответствовать предположению об отсутствии движения газа через канал в процессе сжатия газа.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость относительного давления и прироста температуры газа $T-T_0$ в пористой среде от времени, где $P=p/p_0$ – текущее безразмерное давление, p_0 – начальное давление, T – текущая измеренная температура газа в ПС (показания термопары в соответствие с градуировкой), T_0 – начальная температура газовой и твердой фаз.

Рассмотрим динамику температуры газа в поре при распространении пламени в свободном объеме сосуда для 3% (бедной) пропано-воздушной смеси, представленной на рис. 1. Горение этой смеси используется для организации процесса сжатия газа с относительно низкой интенсивностью и измерения температуры газа в поре. В момент времени $t=0$ происходит воспламенение газа и начинается распространение волны горения в свободном объеме с одновременным повышением давления по сосуду. Следует отметить, что процесс распространения пламени от момента зажигания всегда сначала нестационарный. В течении первых 50 мс температура свежего газа в поре за счет сжатия возрастает на 3.8 К (рис. 1).

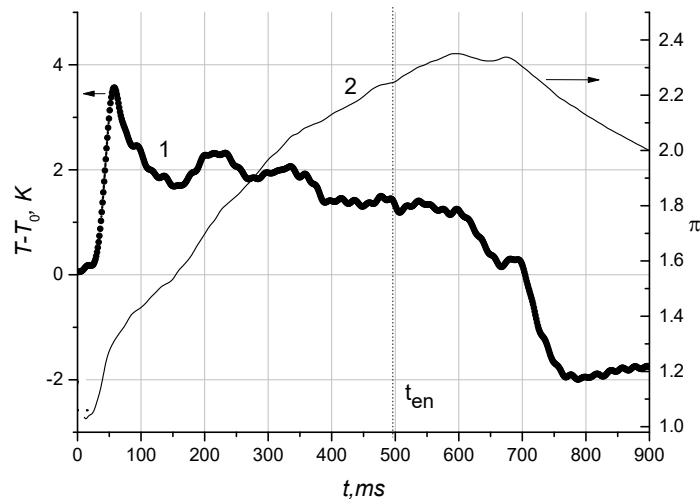


Рис. 1. Динамика давления и прироста температуры газав пористой среде:3% пропано-воздушная смесь, $p_0=0.13$ МПа. 1 – изменение температуры, 2 изменение давления, t_{en} – время входа волны горения в ПС.

Начиная с момента времени $t=50$ мс рост давления начинает замедляться, что приводит к падению температуры газа в ПС. А с $t \geq 150$ мс dP/dt снова возрастает, температура газа также дает небольшой прирост. В дальнейшем процессе распространения пламени по сосуду при $t \geq 350$ мс температура свежего газа в пористой среде непрерывно снижается. В момент $t=500$ мс пламя входит в

приграничные слои пористой среды. Затем начинается гашение отдельных очагов пламени в ПС. Для 3% смеси достигается предел распространения пламени в пористой среде, и волна горения гаснет. После гашения пламени, за счет охлаждения продуктов сгорания стенками сосуда в свободном объеме, происходит понижение давления в сосуде и, как следствие, происходит расширение свежего газа из пористой среды в свободный объем. Из рис. 1 следует, что за счет процесса расширения температура свежего газа в ПС непрерывно падает и в точке $t \sim 700$ мс становится ниже начальной температуры. Время, в течении которого происходит восстановление до начальной температуры ~ 4 секунды.

Иная ситуация наблюдается для 4%-ой (стехиометрической) смеси (рис. 2). Сначала, так же, как и в первом случае, температура газа в пористой среде возрастает до значения около 4 С в соответствии с ростом давления в сосуде.

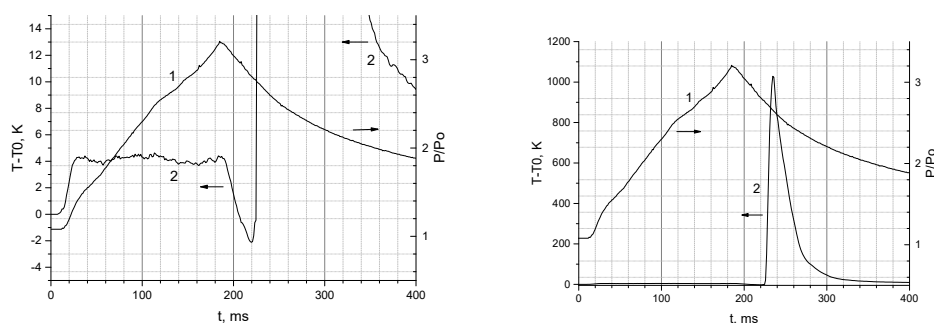


Рис. 2. Динамика давления и температуры газа в пористой среде:
4% пропано-воздушная смесь, $p_0=0.11$ МПа. 1 – относительное давление,
2 – температура, К.

Как видно на рис. 2а давление с момента зажигания при $t=0$ начинает резко расти, а затем начиная с $t \sim 30$ мс темп роста давления падает. Далее происходит практически линейный рост давления, и температура газа в ПС практически не изменяется. Затем, в некоторый момент времени, предшествующий моменту достижения максимального давления при $t \sim 180$ мс, пламя входит в ПС. Как правило, при входе пламени в пористую среду происходит характерный небольшой скачок давления [5], а затем дальнейшее распространении пламени в пористой среде сопровождается падением давления. Поэтому температура газа падает до подхода волны горения к термопаре. В момент подхода пламени к термопаре, температура начинает быстро возрастать (при $t > 220$ мс), а давление продолжает падать. Падение давления обусловлено двумя причинами. Первая причина – охлаждение продуктов сгорания в свободном пространстве. Вторая причина – очень интенсивное охлаждение продуктов сгорания в пористой среде до температуры немного выше начальной, что приводит к конденсации воды из продуктов сгорания, то есть к уменьшению ее парциального давления и падению общего давления [6, 7]. На рис. 2б представлены те же зависимости текущего

давления и температуры от времени, что и на рис. 2а, но в другом масштабе по температуре.

Из рис.2, 3, следует, во-первых, что для 4% смеси, температура газа в свежей смеси в ПС выше чем для 3% смеси. Во-вторых, горение 4% смеси в пористой среде при подходе к термопаре происходит при падении давления в сосуде, что вызывает резкое падение температуры газа в поре. Нагрев термопары в канале пористой среды происходит с одновременным интенсивным падением давления в пористой среде в конце процесса сгорания газа [12]. Дальнейшее охлаждение, как и на рис. 2 обусловлено падением давления в сосуде, вследствие охлаждения продуктов сгорания в незаполненной ПС части сосуда.

Третье различие процессов сгорания заключается в том, что для 3% смеси по окончании процесса распространения пламени, температура газа в ПС сначала падает до температуры ниже начальной (рис. 2, $t \sim 750$ мс) и затем возвращается к начальной температуре T_0 (рис. 3, $t \sim 5$ с). А для 4% смеси, после прохождения пламени, температура газа в ПС падает не до начальной, а до равновесной температуры газ/пористая среда, обусловленной прогревом пористой среды продуктами горения при текущем давлении (≈ 4 К). И затем, по прошествии, достаточно большого времени (минуты), пористая среда остывает, и температура газа уменьшается до начальной температуры.

Теоретические оценки

Чтобы оценить, чему соответствуют проведенные измерения температуры, рассмотрим задачу о динамике температуры газа и нити термопары в цилиндрическом канале с изотермическими стенками.

Решается задача об изменении температуры газа в цилиндрическом канале радиуса R_0 бесконечной теплоемкости при вариации давления газа и изменении температуры нити термопары радиуса r_0 , находящейся на оси этого цилиндра, длина которого много больше его радиуса. Такая постановка не соответствует конструкции термопары, но, тем не менее, дает ориентиры по характерным временам и величинам температуры в процессах нагрева и охлаждения газа и термопары. Будем считать, что свойства нити (c_f , λ_f , ρ_f – теплоемкость, теплопроводность, плотность) и газа (c_p , λ) не зависят от температуры и нить имеет достаточно высокую теплопроводность, а ее диаметр много меньше диаметра канала, что соответствует условиям эксперимента. Оценки показывают, что характерное время прогрева термопары на 4 порядка меньше характерного времени выравнивания температуры в поре. То есть распределением температуры по радиусу термопары можно пренебречь и учитывать только ее теплоемкость.

Решаются две задачи с соответствующими граничными условиями о нахождении поля температуры. В первой задаче задан закон изменения давления, в частности постоянная скорость роста давления, а также заданная таблично зависимость давления от времени. Необходимо найти зависимость поля температуры от времени при наличии и отсутствии нити на оси симметрии. Сравнить с экспериментальными данными.

Вторая задача об охлаждении газа. Найти зависимость поля температуры от времени при наличии и отсутствии нити на оси симметрии в условиях постоянного и понижающегося давления, при заданной первоначально высокой температуре газа.

Уравнение, описывающее теплопередачу в цилиндрически симметричной системе имеет вид:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{dp}{dt} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (1)$$

Предполагается, что давление газа не зависит от координаты. Выразим плотность газа через давление и температуру $\rho = \frac{\mu P}{RT}$, μ – молекулярная масса и введем обозначения $a = \frac{\lambda}{c_p \rho_0}$, $\frac{R}{c_p \mu} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$, $a_f = \frac{\lambda_f}{c_f \rho_f}$, $r_f = r_0 / R_0$, $\frac{c_f \rho_f r_0}{c_p \rho_0 R_0} = C_f$, где γ отношение мольных теплоемкостей газа при постоянном давлении и постоянном объеме. Сделаем замену переменных $r = x / R_0$, $\theta = \frac{T}{T_0}$, $\tau = \frac{at}{R_0^2}$, $P = \frac{p}{p_0}$.

Уравнение принимает вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\theta}{P} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{d\tau} \right). \quad (2)$$

Это уравнение связывает текущее давление и распределение температуры в цилиндрическом канале. Уравнение решалось численно заменой производных конечными разностями.

Начальные и граничные условия для первой задачи следующие:

$$r_f \leq r \leq 1; \tau = 0; \theta = 1; P = 1 \quad (3)$$

это условие равенства начальных температур газа и твердой фазы.

$$r = 1; \tau > 0; \theta = 1 \quad (4)$$

это условие изотермичности элемента пористой среды, оно обеспечивается высокой теплоемкостью твердой фазы в единице объема по отношению к газу. Вопрос о нагреве твердой фазы пористой среды в процессе сжатия можно оценить в приближении медленного сжатия, который описан в работах [6, 7]. Согласно этой оценки при данных параметрах газа и ПС разогрев пористой среды (равновесная температура газа и пористой среды) при сжатии в 3.25 раза

был бы $4 \cdot 10^{-7}$ К. С такой точностью выполняется условие (4) в процессе повышения давления в свежей смеси.

Граничное условие на термопаре (нити на оси цилиндра) при $r=r_f$ в безразмерном виде будет

$$r=r_f; \tau>0; \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{2}{C_f} \frac{d\theta}{dr}, \quad (5)$$

Так как $r=0$ особая точка уравнения (2), то вычисления температуры газа вблизи оси цилиндра при отсутствии нити производились до радиусов $r_f=3$ мкм и 7.5 мкм, причем на этих радиусах ставилось адиабатическое условие

$$r=r_f; \tau>0; \frac{\partial\theta}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

На рис. 3 а,b представлено численное решение этого уравнения при дополнительном условии

$$\frac{dP}{dt} = const, \quad (7)$$

что приблизительно соответствует экспериментальным условиям рис. 2, 3 при значении $const=1.5 \text{ с}^{-1}$ и 12 с^{-1} , соответственно.

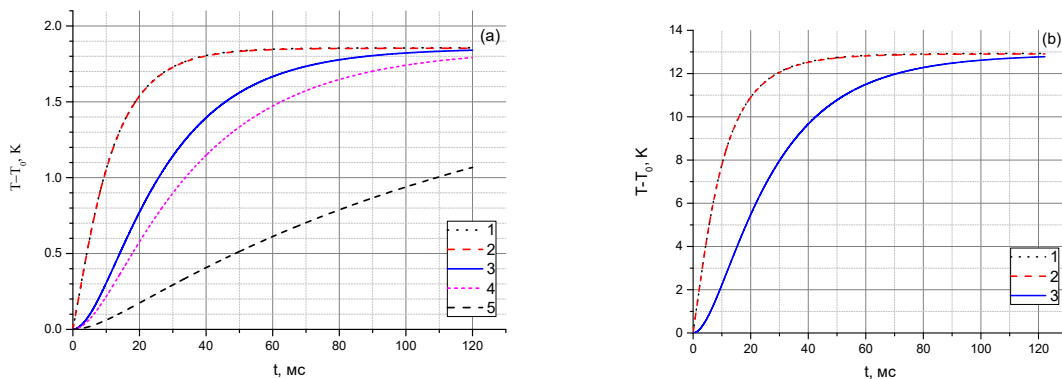


Рис. 3. Зависимость температуры газа (1, 2) в центре канала в отсутствие нити и температуры нитей термопар (3-5) от времени. Диаметр нити 15 мкм (3), 20 мкм (4), 50 мкм (5). $dP/dt=1.5$ (a); $dP/dt=12$ (b).

Расчётные кривые с граничным условием (6) для этих двух радиусов r_f дают практически совпадающие зависимости температур от времени (кривые 1, 2), это указывает на то, что они близки к температуре газа без нити на оси цилиндра. Кривые (3-5) – расчетные температуры нитей диаметром 15, 20, 50 мкм, соответственно. Из рис. 3а видно, что при постоянной скорости роста давления прирост температуры нити диаметром 15 мкм выходит на прирост равновесной температуры газа (1.9 К) с приемлемой точностью только через 100 мс, примерно в два раза дольше, чем температура газа. Видно, что термопара толщиной 20 мкм также выходит на это же значение температуры, но позднее. В

эксперименте получены близкие значения прироста температуры ≈ 2 К. Видно, что нить толщиной 50 мкм вообще непригодна для измерения температуры таких не очень быстропротекающих процессов в условиях ограниченного объема.

При более высоком темпе роста давления $\frac{dP}{dt} = 12 \text{ c}^{-1}$ рис. 3b время выхода на асимптотику слегка уменьшается, а прирост установившейся температуры ($T - T_0 = 13 \text{ К}$) возрастает. Уменьшение времени выхода на асимптотическое значение, по-видимому, обусловлено более низким начальным давлением в случае 4% смеси (0.11 МПа) по сравнению с 3% смесью (0.13 МПа) и, соответственно, более высокой теплопроводностью газа. В эксперименте прирост температуры около 4 К, а не 13 К, как в расчете. Это несоответствие может указывать на то, что механизм теплообмена зависит от скорости роста давления.

На рис. 4 представлен расчет распределения температуры газа по радиусу в цилиндрическом канале в различные моменты времени при наличии и отсутствии нити в канале.

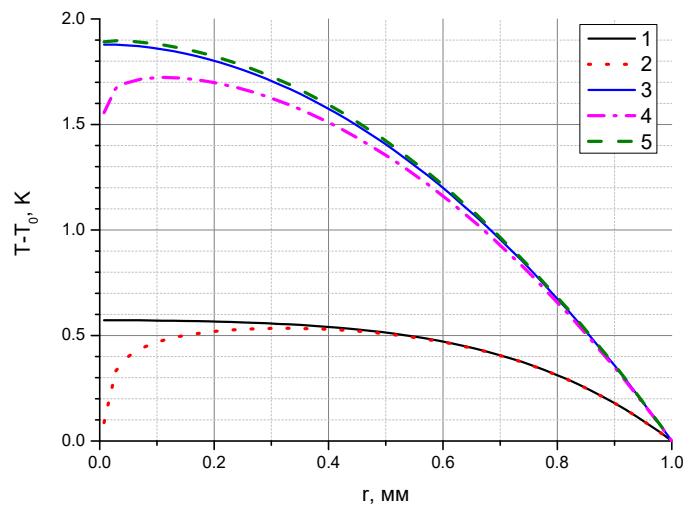


Рис 4. Расчет зависимости температуры газа в цилиндрическом канале от радиуса в отсутствие (1, 3) и при наличии нити (2, 4, 5) термопары в различные моменты времени (снизу-вверх кривые 1, 2 – 4мс, 3, 4 – 40мс, 5 – 100 мс) от начала роста давления. Скорость роста давления $dP/dt = 1.5 \text{ c}^{-1}$.

Видно, что наличие термопары значительно снижает температуру газа вблизи нее. Также рисунок демонстрирует запаздывание показаний термопары от температуры газа в центре канала. Причем инерционность (запаздывание показаний термопары) обусловлено не ее инерционностью, а ее высокой теплоемкостью по отношению к газу. Вблизи нее температура газа низкая,

поэтому, несмотря на то, что градиенты температуры относительно высокие, скорость нагрева термопары лимитируется низкой теплопроводностью газа.

Если из эксперимента известна зависимость текущего давления от времени, то по уравнению (2) можно рассчитать распределение температуры в канале в любой момент времени процесса, а также зависимость температуры в центре канала от времени с нитью термопары и без нее.

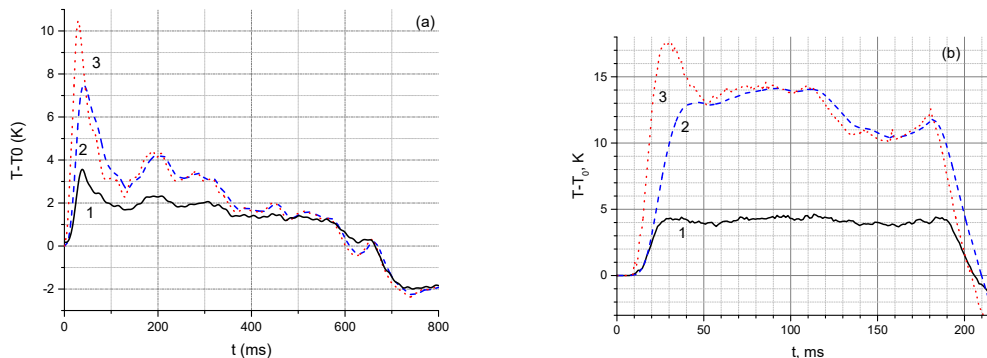


Рис. 5. Зависимость температуры от времени при изменении давления в сосуде. Эксперимент - 1; расчет по уравнению через текущее давление в эксперименте показаний термопары - 2 и температуры газа в центре канала - 3. (a), (b) – эксперимент из рис. 1, 2 соответственно.

На рис. 5а представлена экспериментальная зависимость измеренной температуры $T_{exp}-T_0$ (1), расчетная зависимость температуры нити на оси канала (2) и температура газа в центре канала в отсутствие нити (3) вычисленные по зависимости текущего давления от времени (рис. 2) по уравнению (2). Видно, что расчетная температура газа выше расчетной температуры нити и несколько опережает ее, кривые 3 и 2. Однако экспериментальные данные по измерению температуры с помощью термопары, хотя и коррелируют с расчетными данными по температуре нити все же значительно отклоняются от нее. Кривые расчетной зависимости для термопары (2) и для газа (3) значительно лучше соответствуют друг другу, чем для экспериментальной кривой, что указывает на то, что при не очень резких изменениях давления термопара успевает отслеживать температуру газа, что видно для времен выше 20 мс. Однако для времен меньше 20 мс расчетные значения температуры газа выше, чем расчетная и экспериментальная температура термопары. Это указывает на то, что в эксперименте при более резких изменениях давления теплообмен между газом, термопарой и стенками канала происходит более интенсивно, чем в механизме, описываемом уравнением (2), на что указывалось выше при описании рис. 4.

На рис. 5b представлены данные обработки рис. 2. Видно, что при значительно более высокой скорости изменения давления термопара не успевает отслеживать газ, и отклонение от экспериментальных значений температуры

значительное. Это указывает на то, что скорость теплообмена растет с ростом скорости изменения давления, что не учитывается в уравнении (2).

Таким образом, термопара надлежащей конструкции и с достаточно тонкой нитью, по-видимому, будет отслеживать изменение температуры, обусловленное изменением давления. В случае постоянной или слабо меняющейся скорости роста давления можно с достаточной точностью измерить температуру и более толстой термопарой, чем в данной работе. Расхождение между температурой газа и расчетным значением температуры термопары не велико.

Вторая задача. Рассматриваются процессы охлаждения газа и нагрева нити термопары в том же канале в условиях постоянного давления $\pi = \text{const}$ и в условиях спада давления, как на рис. 2. В условиях спада давления решается уравнение (2) при заданном экспериментально законе изменения давления, или при $P = \text{const}$.

Начальные условия для этого уравнения согласно рис. 2 следующие:

$$r_f < r < 1; \tau = 0; \theta = \theta_b; P = P_0 = 2.66 \quad (9)$$

$$r = r_f; r = 1; \tau = 0; \theta = 1 \quad (10)$$

здесь принято, что граничное условие (10) сдвинуто по физическому времени на 225 мс.

Граничное условие на термопаре (нити) сохраняется (5), с тем различием, что в константе C_f объемная теплоемкость газа $c_g \rho_g$ принята средней в диапазоне от T_b до T_0 , $c_g \rho_g = \frac{Q_p}{T_b - T_0} = 4.9 \cdot 10^3$ Дж/(м³К) выше, чем при начальном давлении, что обусловлено более высокой плотностью газа и более высокой удельной теплоемкостью газа при высокой температуре. Здесь $Q_p = Q_p / p_{atm} P_0 = 9.8 \cdot 10^6$ Дж/м³, $P_0 = 2.66$ – относительное давление, при котором произошло сгорание смеси $Q = 3.37 \cdot 10^6$ Дж/м³ тепловыделение при горении 1 м³ стехиометрической смеси при начальном давлении 1 атмосфера и температуре 295 К. Согласно расчетам [8, 9] при давлении $p_0 / p_{atm} \pi_0 = 2.9$ атм и $T_0 = 295$ К, $T_b = 2292$ К, $\theta_b = T_b / T_0 = 7.77$.

Известно, что горючая смесь в пористой среде сгорает не полностью [10], полнота сгорания характеризуется коэффициентом $\eta = 1 - Pe_{cr} / Pe$, выражающимся через два числа Pe , одно из которых Pe_{cr} называется критическим и характеризует предельные условия распространения пламени в узком канале, оно принято, согласно [13], равным 65. Второе число характеризует условия данного эксперимента $Pe = S_u \cdot d_e / a_g \approx 166$ составлено из нормальной скорости пламени $S_u = 34$ см/с в конкретных начальных условиях по температуре 295 К и давлению $p = 2.9 \cdot 10^5$ Па, характерного размера канала пористой среды $d_e = 0.35$ см и температуропроводности $a_g = 0.07$ см²/с газовой смеси в этих условиях. Данные по нормальной скорости пропано-воздушной

смеси взяты из работы [11]. Для $d_e \eta=0.61$, а для цилиндрического канала, где находится термопара $d=0.2$ см, $Pe=96$, $\eta=0.32$. Оценку конечной температуры T_e сделаем в предположении, что свежая смесь, находящаяся в порах, сгорает не полностью.

С учетом неполноты сгорания свежей смеси в пористой среде

$$T_e - T_0 = \frac{Q \varepsilon \pi_0 \eta}{c_g \rho_g \varepsilon \pi_0 + c_s \rho_s (1 - \varepsilon)} = 3.9 \text{ К}.$$

Здесь принято, $Q = \rho_g m_f \frac{\Delta H}{\mu_f} = 3.7 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3}$, где $\rho_g=1.33$ кг/м³ плотность свежей смеси при начальном давлении $1.1 \cdot 10^5$ Па, $m_f=0.059$ – массовая доля топлива в свежей смеси, $\mu_f=0.044$ кг/моль – молекулярная масса топлива, $\Delta H=2.044 \cdot 10^6$ Дж/моль теплота сгорания пропана [14].

Граничное условие на стенке канала при $x=R_0$ ставится либо (4) либо

$$r=1; \tau>0; \theta=T_e/T_0, \quad (11)$$

где T_e конечная равновесная температура газа и твердой фазы мало отличающаяся от T_0 . Расчеты показывают, что и максимальная неравновесная температура на границе твердой фазы также мало отличаются от равновесной T_e , то есть $T_e - T_0$ много меньше $T_b - T_0$. Динамика охлаждения газа и термопары в начальный период процесса охлаждения одинаковы для этих видов граничного условия (4), (11).

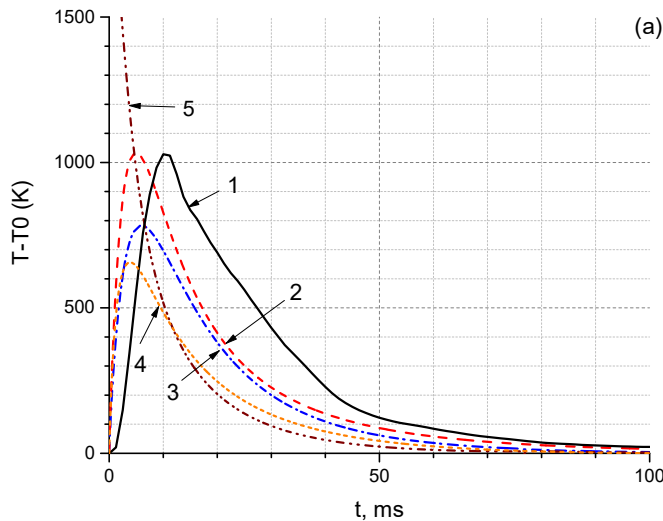


Рис. 6. Расчет зависимости от времени температуры термопары и газа в канале после прохождения пламени. 1 – показания термопары в эксперименте, 2-5 – расчет. Расчетные показания термопары при $p=\text{const}$, $\eta=1$ линия (2). Расчет при $p(t)$ из эксперимента: показания термопары при $\eta=1$ (3), при $\eta=0.32$ (4), температура газа при $\eta=1$ по оси канала в отсутствие термопары (5).

В расчетах ставились следующие начальные условия. В предположении $\eta=1$ температура газа в начальный момент времени во всем канале равна T_b , то есть не учитывалась полнота сгорания газа в данном канале, максимальная расчетная температура термопары при этом на 1033 К выше начальной при охлаждении в условиях постоянного давления. При охлаждении в условиях падения давления, как в эксперименте максимальный разогрев 783 К, а при $\eta=0.32$ и при падении давления разогрев термопары 657 К.

На рис. 6 представлены зависимости нагрева термопары от времени в эксперименте (1), в расчете при постоянном начальном давлении (2, $\eta=1$) и при изменении давления из экспериментальной зависимости: (3, $\eta=1$), (4, $\eta=0.32$), а (5, $\eta=1$) представляет расчет температуры газа по оси канала. Видно, что газ, находящийся в поре, не успевает нагреть термопару до температуры пламени даже при $p=\text{const}$, $\eta=1$, (кривая 2).

Следует обратить внимание на то, что измеренная пиковая температура внутри канала (разогрев 1028 К) близка к теоретической, даже без учета недогорания смеси вблизи стенки канала, то есть при $\eta=1$ и в условиях постоянного давления. Это обусловлено тем, что нити термопары в эксперименте могли попасть во фронт пламени и в область продуктов сгорания до подхода пламени к спаю термопары. А так как теплопроводность нитей термопары ($0.5 \text{ см}^2/\text{с}$) почти на порядок выше, чем газа ($0.07 \text{ см}^2/\text{с}$), то спай термопары и прилегающий газ получает дополнительный прогрев еще до подхода фронта пламени за счет отбора тепла из продуктов сгорания. Кроме того, при наличии потока газа через канал, что возможно при изменении давления, происходят процессы аналогичные происходящим при фильтрационном горении газов [15] в пористой среде в режиме низких скоростей. Эти процессы могли оказать заметное влияние как на динамику нагрева спая термопары, так и на величину максимума температуры термопары. В теоретической постановке эти нюансы не учтены.

Вопрос динамики нагрева термопары в процессе распространения пламени не рассматривается ввиду очевидного несоответствия сигнала термопары и температуры газа в условиях фронта пламени. Это касается постановки эксперимента и теоретической постановки задачи. Для адекватной теоретической постановки необходимо располагать нить термопары параллельно изотермам во фронте пламени. Пламя в канале распространяется в виде мениска симметричного относительно оси канала. В данной теоретической постановке нить расположена перпендикулярно изотермам, а в экспериментальной постановке под углом, и нить играет роль теплопроводящего элемента, искажающего фронт газофазного пламени. Видно, что нагрев термопары в эксперименте (1) происходит медленнее, чем в расчетной кривой (2). Вместо

начального разогрева газа $T_b - T_0 = 1997$ К, имеем максимальный разогрев термопары 1028 К.

Если в качестве граничного условия на стенке канала вместо (12) поставить адиабатическое условие, то и в этом случае термопара показала бы разогрев 1942 К, вместо 1997, то есть ошибку около 3%. В этом случае эта температура относилась бы к средней температуре всего объема.

Таким образом, применительно к термопарной методике измерения температуры, можно сделать вывод о том, что с ее помощью можно измерять температуру газа только в относительно медленных процессах. Но можно измерять равновесную температуру газа и пористой среды в случаях, когда теплоемкость термопары много меньше теплоемкости окружающей ее твердой фазы, как в данном случае.

Температуру пламени в условиях узких каналов пористой среды замерить невозможно, за время пока прогревается термопара газ успевает охладиться. В данном эксперименте ошибка измерения больше 50% и относится измеренная температура не к конкретной координате, а к средней температуре относительно большого объема газа вблизи этой координаты.

Выводы

Проведены измерения температуры газа и равновесной температуры газа и пористой среды с помощью термопары с диаметром нити 15 мкм в цилиндрической поре диаметром 2 мм в двух процессах. Первый процесс — это сжатие газа. Второй процесс — это охлаждение газа в данной поре после прохождения пламени.

Показано, что в процессе сжатия газа с постоянной скоростью термопара позволяет измерить установившуюся температуру газа. Но при выходе на установившееся значение она будет запаздывать тем больше, чем больше диаметр нити.

Показано, что в процессе охлаждения мгновенно нагретого газа показания измерения температуры газа с помощью термопары будут существенно занижены. Это обусловлено высокой теплоемкостью нити термопары, по сравнению с теплоемкостью газа в поре. За время прогрева термопары газ успевает охладиться в стенки поры.

Понижение (повышение) температуры газа вследствие охлаждающего (нагревающего) влияния термопары не только не позволяет знать температуру газа в данном месте, но также и не позволяет точно установить координату этого места, так как нагрев (охлаждение) термопары происходит вследствие взаимодействия с относительно большим объемом газа, на расстояниях на 2 порядка больше диаметра термопары.

Интенсификация процесса охлаждения газа при колебаниях давления является причиной гашения пламени в пористой среде на стадии перехода из свободного пространства в пористую среду, которая происходит на фоне сильных колебаний давления [5].

Литература

1. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. - М: *ИЛ*, 1948. - 447с.; 2-е изд. - М: Мир, 1968. - 592с. Lewis, B. Combustion, Flames and Explosions of Gases [Текст] / B. Lewis, G. Elbe. – Academic press, 1987. –731 p.
2. Математическая теория горения//Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. отв. редактор Солоухин Р.И.. - М.: Наука, 1980. -478 с.
3. Козлов Я.В., Замашиков В.В, Коржавин А.А., Сеначин П.К. Максимальное давление при распространении пламени в закрытом сосуде, частично заполненном пористой средой//Физика горения и взрыва, 2018, т. 54, N-о4, С. 18-29. . DOI: [10.15372/FGV20180403](https://doi.org/10.15372/FGV20180403)
4. М.З. Аэров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы / –Л.: Химия, 1979. – 176 с.
5. Козлов Я.В., Замашиков В.В, Коржавин А.А. Переходные процессы при распространении пламени в закрытом сосуде, частично заполненном пористой средой// Физика горения и взрыва 2019, т. 55, N-о3, С. 17-26. DOI: [10.15372/FGV20190302](https://doi.org/10.15372/FGV20190302)
6. А.А.Korzhavin, V.A.Bunev, V.S.Babkin. Dynamics of Gas Combustion in Closed Systems with an Inert Porous Medium.//Combustion and Flame. 1997. Vol. 109. – P. 507-520.
7. А.А.Коржавин, В.А.Бунев, В.С.Бабкин. Горение газа в закрытом сосуде с инертной пористой средой. // Горение и плазмохимия. 2003. – Т. 1, № 1.стр. 1-15.
8. . Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D., and Miller J.A. PREMIX: A Program for Modeling Steady, Laminar, One-dimensional Premixed Flames// Sandia National Laboratories, 1985. - Report No. SAND85-8240.
9. Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics // Sandia National Laboratories, 1989. -Report No. SAND 89-8009B.
10. Коржавин А.А., Бунев В.А., Бабкин В.С. Нестационарные эффекты при горении газа в закрытых сосудах с инертной пористой средой// Физика горения и взрыва. 1997. - Т.33, N 1. С. 24-32.

11. А.А.Коржавин, В.А.Бунев, В.С.Бабкин, Клименко А.С. Эффекты селективной диффузии при распространении и гашении пламени в пористой среде //Физика горения и взрыва. 2005. - Т. 41, № 4. С. 50-59.
12. О зоне пламени при горении газа в инертной пористой среде/ Коржавин А.А., Бунев В.А., Абдуллин Р.Х., Бабкин В.С.,// Физика горения и взрыва. - 1982. - Т.18, № 6.- С. 20-23.
13. Стрижевский И.И., Заказнов В.Ф. Промышленные огнепреградители. М.: Химия, 1974. С. 264.
14. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. Изд.: в 2-х книгах; кн. 2/ А.Н.Баратов, А.Я.Корольченко, Г.Н.Кравчук и др. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
15. В.С.Бабкин, В.И.Дробышевич, Ю.М.Лаевский, С.И.Потытняков, "Фильтрационное горение газов", ФГВ 1983, т. 19, No 2, с. 17-26.

Experimental study of flame spread over multiple thin fuel configurations

Vipin Kumar^{1, 2}, *Prema Prescilla T¹* and *Amit Kumar*², *Akash Gupta*³, *Payal Sharma*³

^{1,2}Department of Aerospace Engineering, Indian Institute of Technology, Madras, India

³Space Applications Centre, Indian Space Research Organization (ISRO), India

Abstract:

In the present study opposed flow flame spread over multiple fuel configurations with thin cellulosic fuels are investigated experimentally in normal gravity and microgravity environments. The thin cellulose fuel (Kim wipes) is configured in different shapes as planar fuel, hollow cylindrical fuel, C- channel fuel, L channel fuel with the help of fuel sample holders and flame spread phenomena is observed over each configuration in normal gravity and microgravity environments at ambient oxygen concentration and 1 atm. pressure. The microgravity experiments are conducted using 2.5s drop tower available at the National Centre for Combustion Research and Development (NCCRD), IIT Madras, India.

Over the effective opposed flow speed range of 10 cm/s to 40 cm/s, it is observed that C channel configuration has the highest spread rate compared with other configurations in similar experimental conditions. Further each configuration shows a non-monotonic increasing-decreasing flame spread rate with respect to opposed flow speed.

Keywords: Flame Spread, Opposed Flow, Microgravity, Thin fuels, Interacting flames

1. Introduction

The propagation of flame over combustible solids, such as cellulose paper, polymers, woods and textiles, constitutes a fundamental problem in the field of fire research and holds important significance in fire safety. To have a sustained flame spread, sufficient heat from the burning zone to the unburnt zone of solid fuel, has to be transferred which heats and vaporizes the solid combustible. Several researchers[1–4] have reviewed the flame spread phenomena over the solid combustible. The flame spread rate over solid fuels mostly depend on heat transfer rate over the unburnt solid fuels and this rate of heat transfer is dependent on property of solid, burning

- Corresponding author: vipinsrivastava2010@gmail.com

Department of Aerospace Engineering
Indian Institute of Technology, Madras
Chennai, Tamil Nadu, India

environments and flame size and its configuration. Most of the studies in the past have considered the flame spread phenomena over a single solid fuel [5, 6]. However, practical fire accidents involve interaction of discrete burning surfaces. Considering the interaction of the flames researchers [5–8] have studied the effect of spacing between parallel solid fuels and found a non-monotonic trend in flame spread rate with respect to the spacing between the two fuel sheets. Shih et al. [10] have experimentally investigated flame spread over six different configuration thin fuels in upward flame spread arrangement, and concluded a non-monotonic increasing decreasing trend in flame spread with separation distance between fuels due to radiative interaction and channeling effect. Also, they found enclosed type fuel have highest flame spread followed by C type, four parallel solid fuel, two parallel solid fuel, L shape and then single sheet. In addition researchers [11] have studied the effect of fuel diameter in case of hollow cylindrical fuel in normal gravity also Olson [12] and Fujita et al [13] have studied the flame spread over thin planar and cylindrical wire respectively in microgravity environments.

In the present study an opposed flow flame spread over multiple thin fuels which are arranged in different configurations such as planar, L-channel, C channel and circular duct, are studied experimentally in normal gravity and microgravity environments. The purpose of this study is to understand the flame interactions and flow channeling effect on flame spread rate.

2. Experimental Apparatus and procedures

All experiments are conducted using 2.5 s drop tower available at National Centre for Combustion Research and Development (NCCRD), IIT Madras campus, India. The details of drop tower experimental set-up facility is available in the previous work of [14]. Here only in brief description of the experimental set up is shown in Fig. 1. The experimental set-up consists of a rectangular duct of 12x12 cm inner cross section. A small DC fan is placed at the bottom of duct to give opposed flow in the duct. Honeycomb and fine mesh are placed in-between fuel holder and fan to obtain a uniform opposed flow in the test section, as shown in Fig. 1 (a). The top section of duct is made of transparent acrylic to observe the combustion phenomena. The fuel sample is held at center of the rectangular duct with the help of different fuel holders for holding thin fuels in Planar, L channel, C channel and in circular duct shape as shown in Fig. 1(b). The dimension of each side of fuels are around 20 mm like width of planar fuel is 20 mm, all sides in L-section and C-section are 20 mm and diameter of circular duct is 19 mm. (Due to standard size tubes used for wrapping paper around it)

The experiments are done at atmospheric oxygen concentration of 21% and pressure 1 atm. The fuel used in the experiments is 76- μ m thick cellulose (Kim-wipes) papers. The combustion duct is enclosed inside a 40 liters capacity polycarbonate enclosure (Fig.1(c)). The purpose of

enclosure is to maintain the desired ambient condition, and also to support the two digital camera for recording the flame spread data.

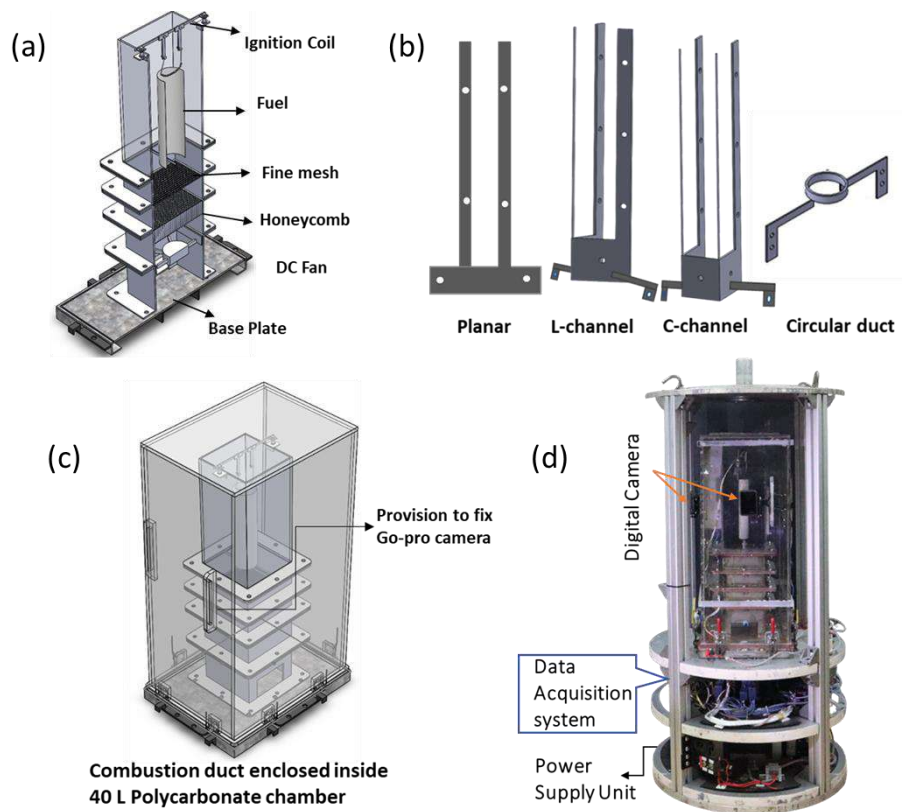


Fig.1. Experimental Set up (a) Cross sectional view of combustion duct (b) different fuel sample holders (c) Combustion duct with polycarbonate enclosure (d)

Fig. 1 (d) shows the complete setup over the inner capsule (housing) used for drop purpose, assembled with power unit and data acquisition. In all the experiments, fuel is ignited in normal gravity environments and then dropped the assembly for 2.5 s to observe the combustion phenomena in microgravity environment. A white LED is used to illuminate the background in experiments so that the pyrolysis front at the upstream of the flame can be observed. A MATLAB code is used to find position of pyrolysis front with respect to time. The slope of position vs time plot gives the average flame spread rate over the fuels.

3. Results and Discussion

Experiments were carried out both in normal gravity and microgravity at 21 % O₂ and 1 atm pressure for all configuration fuel samples. The opposed flow speed was varied from 10 cm/s to 40 cm/s using a 12 V D.C. fan. In the normal gravity environments flow is always present due to buoyancy. So, in order to evaluate effective opposed flow experienced by flame is estimated using properties given in table.1.

Properties	Values
λ , gas thermal conductivity	25.79×10^{-5} (W/cm-K)
T_f , adiabatic flame temperature	2822 K
T_∞ , ambient temperature	298 K
ρ , gas density	1.19×10^{-3} (g/cm ³)
c_p , gas heat capacity.	10.05×10^{-1} (W/g-K)

Table 1. Property values used in calculations.[15]

As mentioned before, in the experiments low convective opposed flow speed ranging from 10 cm/s to 30 cm/s is imposed using a small DC fan inside duct both in normal gravity and microgravity environments. In the normal gravity environment, the buoyancy induced flow is already present. Therefore, to account for the effect of both forced flow and induced buoyant flow an overall effective opposed flow speed, V_{eff} is defined as

$$V_{eff} = \sqrt{V_b^2 + V_g^2} \quad (1)$$

Here, V_b and V_g are the induced buoyant flow speed and the forced flow speed provided by the fan respectively. The induced buoyant flow speed in Eq. (1) can be obtained by comparing inertia term in axial momentum equation to the body force term for thermal length scale. The details can be found in work of Frey and T'ien [15]. The following expression is thus obtained

$$V_b = \left[\frac{g\lambda(T_f - T_\infty)}{\rho c_p T_\infty} \right]^{1/3} \quad (2)$$

here, g is the acceleration due to gravity, λ is the thermal conductivity of air, T_f is the adiabatic flame temperature, T_∞ is the ambient temperature, ρ is the density of air and c_p is the heat capacity of gas. Using the properties from Table 1 the buoyant speed is obtained using Eq. (2), which yields an induced buoyant flow speed of about 26.2 cm/s in the normal gravity environment at 21 % O₂.

The effect of opposed flow velocity on flame spread rate is shown in Figs 2, 3, 4, 5 and 6. In these figures the flame spread rate is plotted for various inflow speeds expressed in terms of effective flow speeds explained earlier.

3.1. Flame spread over planar fuel

Flame spread over planar fuel having 20 mm width is tested first to demonstrate flame appearance and flame spread rate in microgravity and normal gravity environments. Fig. 2(a) shows instantaneous images of flame spreading over planar fuel. The microgravity snapshot is

taken after 2.4 s after the drop at 20 cm/s flow speed. From Fig. 2(a) it can be noted that the size of the flame slightly increases in case of microgravity compared to normal gravity due to absence of buoyancy and slow diffusion process. It can also be seen that the intensity of the flame reduces in microgravity as compared to normal gravity. The reduction in intensity of the flame in microgravity is also reported by Olson et al.[16] and shows found that this is due to reduction in temperature of the flame.

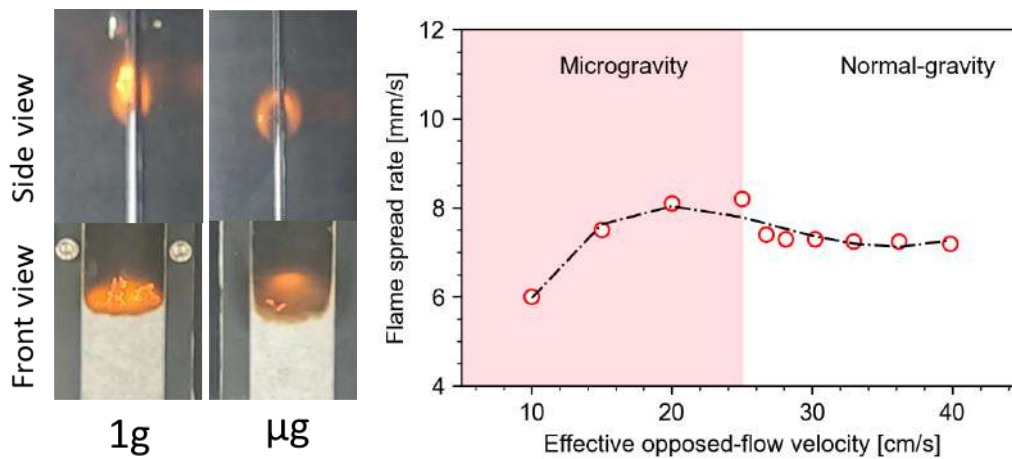


Fig.2. Flame spread over planar fuel (a) Instantaneous flames in normal gravity and microgravity at 20 cm/s flow (b) Flame spread rate at different effective flow speed over planar fuel

Fig 2(b) show the variation of flame spread rate with respect to effective opposed flow speed and data shows a non-monotonic increasing decreasing trend of flame spread rate. The maximum flame spread rate lies in microgravity regime at around 25 cm/s and the start decreasing in normal gravity regime. This non monotonic trend with respect to opposed flow speed is also found by researchers[17] and found that at small opposed flow speed in microgravity where the flame spread rate increases with increase in the opposed flow speed is referred to as the oxygen transport control regime. Here low convective flow helps in the transport of oxidizer in reaction zone and results in increase in the flame spread rate. As the opposed flow speed increases over a limit, due to limitation of residence time for chemical reaction the flame spread rate starts to decrease with further increase in flow speed.

3.2. Flame spread over L-channel

Flame spread over L-channel fuel having 20 mm width of two strips are configured at 90 degrees to each other and tested to demonstrate flame appearance and flame spread rate in microgravity and normal gravity environments. Fig. 3(a) shows instantaneous images of flame spreading over L-channel fuel. The microgravity snapshot is taken after 2.4 s after the drop at 20 cm/s flow speed. Similar to planar fuel from Fig. 3(a) it can be noted that the size of the flame increases in

case of microgravity compared to normal gravity and due to larger size of flame both the flames over the surface interacts. However, in this case also the intensity of the flame decreases.

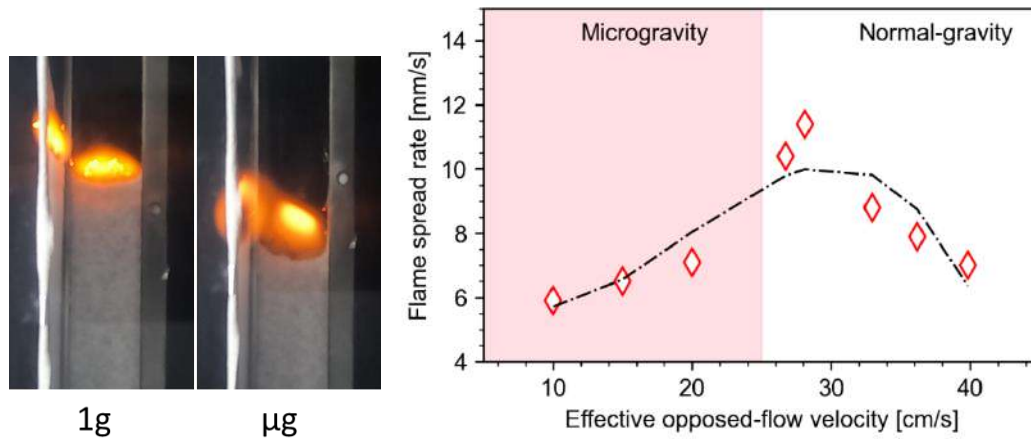


Fig.2. Flame spread over L-channel fuel (a) Instantaneous flames in normal gravity and microgravity at 20 cm/s flow (b) Flame spread rate at different effective flow speed over L-channel fuel.

Fig 3(b) show the variation of flame spread rate with respect to effective opposed flow speed and data shows a non-monotonic increasing decreasing trend of flame spread rate. Unlike planar fuel the maximum flame spread rate lies in normal gravity regime at around 30 cm/s and then starts decreasing further with effective opposed flow speed. It can also be noted that the flame spread rate in microgravity is much lower as compared to normal gravity this may be due to reduced radiation interaction and temperature drops in microgravity and flame standoff distance increases in downstream.

3.3. Flame spread over C- channel

Flame spread over C-channel fuel having 20 mm width of three strips are configured form of open channel and tested to demonstrate flame appearance and flame spread rate in microgravity and normal gravity environments. Fig. 4(a) shows instantaneous images of flame spreading over C-channel fuel from top and front sides. The microgravity snapshot is taken after 2.4 s after the drop at 20 cm/s flow speed. Similar to planar fuel from Fig. 4(a) it can be noted that the size of the flame increases in case of microgravity compared to normal gravity and also it is noted from the top view that at the joining point of the flame, the intensity of flame is very less which represents very weak flames at the corner points in microgravity as compared to normal gravity. This may be due to heat loss in metallic sample holder at the joining points.

Fig. 4(b) shows the flame spread rate over C-channel fuel with respect to opposed flow speed. Likewise in case of L-channel the peak of flame spread rate appears in normal gravity regime and overall trend is non monotonic increasing-decreasing.

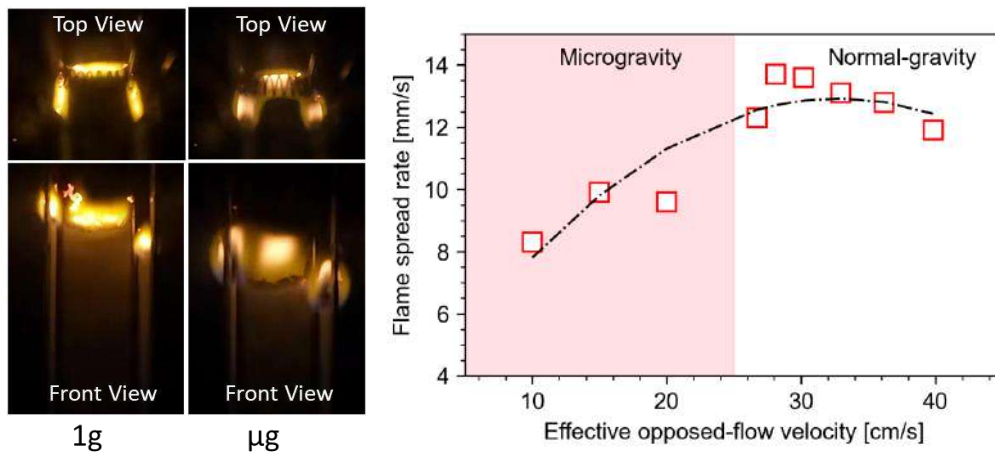


Fig.3. Flame spread over C-channel fuel (a) Instantaneous flames in normal gravity and microgravity at 20 cm/s flow (b) Flame spread rate at different effective flow speed over C-channel fuel

3.4. Flame spread over circular duct

Flame spread over circular duct fuel having 19 mm diameter is also tested to demonstrate flame appearance and flame spread rate in microgravity and normal gravity environments. Fig. 5(a) shows instantaneous images of flame spreading over circular duct in normal gravity and microgravity environments. The microgravity snapshot is taken after 2.4 s after the drop at 20 cm/s flow speed. Similar to other fuel configurations fuel, from Fig. 5(a) it can be noted that the size of the flame increases in case of microgravity compared to normal gravity however the intensity of flame is much lesser in microgravity as compared to normal gravity. It can also be noted that due to reduction of temperature the char is not completely oxidized and prominent in case of microgravity environment.

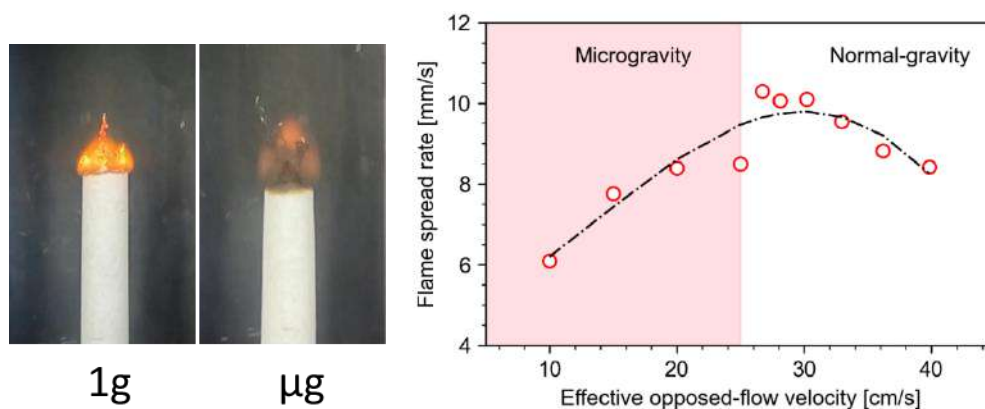


Fig.4. Flame spread over circular duct fuel (a) Instantaneous flames in normal gravity and microgravity at 20 cm/s flow (b) Flame spread rate at different effective flow speed over circular duct

Fig 5(b) show the variation of flame spread rate with respect to effective opposed flow speed. Like other fuel configurations, here also the spread rate shows a non-monotonic trend and maximum value of flame spread rate appears in normal gravity regime.

3.5. Comparison between different configurations

Fig. 6 shows a comparative plot of flame spread rate with respect to opposed flow speed for different fuel configurations. The fuel configurations of circular duct, Planar fuel, C-channel fuel and L-channel fuels are compared together in one plot and found that C-channel fuel configuration have highest flame spread rate both in microgravity and normal gravity environments in this study. In general, the flame spread rate of C-channel is highest followed by circular duct, L- channel and planar fuel with least flame spread rate. However, there is some discrepancy in values like at 15 and 20 cm/s opposed flow speed, planar fuel have higher spread rate compared to L-channel in microgravity regime.

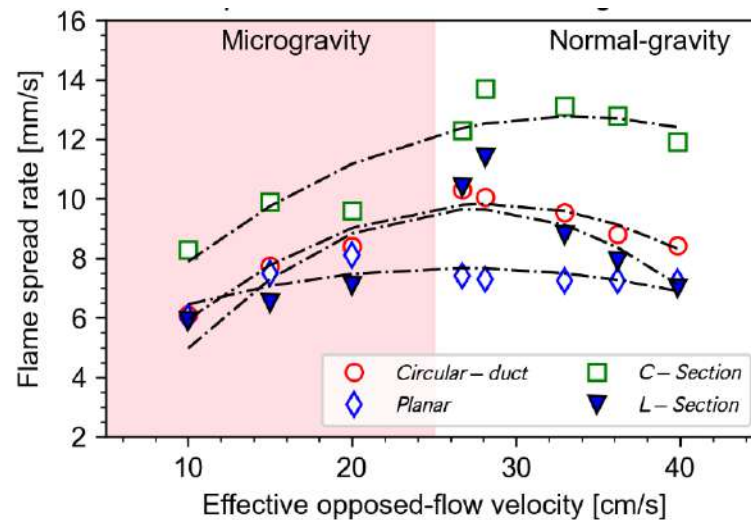


Fig. 6. Comparison of flame spread rate with respect to opposed flow speed over different fuel configurations

The higher flame spread rate in case of C-channel is may be due more radiation heat interaction as well as sufficient availability of oxidizer at inner and outer region of fuel however circular duct have more radiation interaction compared to C-channel but at the inner surface of the fuel oxidizer may be insufficient. In case of L- channel and planar fuel configurations the oxidizer is sufficient but the radiation heat interaction over unburnt solid fuel is less. In case of higher diameter circular duct or enclosed fuel the flame spread rate would be higher as compared to C-channel fuels.

4. Conclusions

Flame spread over different solid configurations is studied experimentally. The tests are done with thin cellulose paper (Kim wipes) in atmospheric air condition and temperature in normal gravity and microgravity environments.

Study of flame appearance, flame interactions and flame spread rates are compared between different configurations. Four types of configurations including planar fuel, L-channel, C-channel and circular duct are considered for study. The key findings of the study are summarized as follows.

It is clear from the instantaneous images of flames shown above that the flame length (i.e., size along the flame spread direction) is increased in microgravity compared to the normal gravity flame for all configuration fuels. This is likely due to reduced convection in absence of buoyancy in microgravity. The transport of fuel and oxidizer are more affected by slow diffusion process and hence longer flame. The flame intensity is also seen to decrease in microgravity compared to normal gravity flames. This may be due to reduced temperature in microgravity environment.

An effective flow speed is defined which accounts forced flow speed along with induced buoyant flow speed. This effective flow speed facilitates plotting both microgravity and normal gravity flame spread rate data on a single plot. In this combined plot flame spread rate always exhibited a non-monotonic trend with the effective opposed flow speed in all the fuel configurations and highest spread rate appears to much higher effective flow regime (Normal gravity regime)

The measured flame spread rate is highest for C-channel followed by circular duct fuels, L-channel then planar fuels. The higher spread rate in C-channel would be due to more radiation interactions over the solid surface as well as sufficient availability of oxidizer (Here compared with circular duct), however circular duct have more radiation interaction but at inner core region oxidizer may be insufficient.

Acknowledgements

This research was sponsored by Space Applications Centre (SAC), Indian Space Research Organization (ISRO), through IITM-ISRO Space Technology Cell. The authors are grateful to Mr. Manu B V, Mr. Niketh P, Mr. Abhishek A J, Mr. Naveen Markam and Mr. Guna Sekaran for their valuable help during the conduct of experiments in the microgravity drop tower laboratory at National Centre for Combustion Research and Development, IIT Madras. Also Dr. Naresh Kambam, for their valuable suggestions in writing manuscript.

References

- [1] A. C. Fernandez-Pello and T. Hirano, Controlling mechanisms of flame spread, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 1–4, pp. 1–31, 1983, doi: 10.1080/00102208308923650.
- [2] I. S. Wichman, Theory of opposed-flow flame spread, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 18, no. 6, pp. 553–593, 1992, doi: 10.1016/0360-1285(92)90039-4.
- [3] K. S. T Hirano, Fire spread phenomena : The role of observation in experiments, vol. 20, 1994.
- [4] X. Huang and J. Gao, A review of near-limit opposed fire spread, *Fire Saf. J.*, vol. 120, no. June, p. 103141, 2021, doi: 10.1016/j.firesaf.2020.103141.
- [5] O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov, K. N. Osipova, A. Kumar, and N. Kambam Meetei, Experimental Study and Numerical Modeling of Downward Flame Spread Along a Single Pine Needle: Part 1 (Experiments), *Combust. Sci. Technol.*, vol. 190, no. 1, 2018, doi: 10.1080/00102202.2017.1380001.
- [6] K. Naresh, A. Kumar, O. Korobeinichev, A. Shmakov, and K. Osipova, Downward flame spread along a single pine needle: Numerical modelling, *Combust. Flame*, vol. 197, pp. 161–181, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2018.07.019.
- [7] A. Itoh and Y. Kurosaki, Downward Flame Spread along Several Vertical, Parallel Sheets of Paper, 1985.
- [8] G. Avinash, A. Kumar, and V. Raghavan, Experimental analysis of diffusion flame spread along thin parallel solid fuel surfaces in a natural convective environment, *Combust. Flame*, vol. 165, pp. 321–333, 2016, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.12.015.
- [9] A. K. Joshi *et al.*, Numerical and experimental study of downward flame spread along multiple parallel fuel sheets, *Fire Saf. J.*, vol. 125, no. September 2020, p. 103414, 2021, doi: 10.1016/j.firesaf.2021.103414.
- [10] H. Y. Shih and H. C. Wu, An experimental study of upward flame spread and interactions over multiple solid fuels, *J. Fire Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 435–453, 2008, doi: 10.1177/0734904108092547.
- [11] Y. K. ITOH A, Kurosaki Y, Isshiki N, Flame Spread over a Thin Solid Combustible, *Bull. JSME*, vol. 26, pp. 220–10, 1983, doi: 10.1271/bbb.60.1899.
- [12] S. L. Olson, The Effect of Microgravity on Flame Spread Over a Thin Fuel, 1987.
- [13] O. Fujita, K. Nishizawa, and K. Ito, Effect of low external flow on flame spread over polyethylene-insulated wire in microgravity, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, no. 2, pp. 2545–2552, 2002, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80310-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80310-8).
- [14] V. V. Nikhil, A. Nair, P. Niketh, A. Kumar, and M. Muruganandam, The 2.5 s Microgravity Drop Tower at National Centre for Combustion Research and Development (NCCRD), Indian Institute of Technology Madras,” *Microgravity Sci. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 663–673, 2018, doi: 10.1007/s12217-018-9639-0.
- [15] A. E. Frey and J. S. T’ien, A theory of flame spread over a solid fuel including finite-rate chemical kinetics, *Combust. Flame*, vol. 36, no. C, pp. 263–289, 1979, doi: 10.1016/0010-2180(79)90064-6.
- [16] S. L. Olson, P. V Ferkul, and J. S. T’ien, Near limit flame spread over a thin solid fuel in microgravity, Symposium (International) on Combustion, vol. 22, no. 1, pp. 1213-1222 1989. doi: 10.1016/S0082-0784(89)80132-8
- [17] S. L. Olson, “Mechanisms of Microgravity Flame Spread Over a Thin Solid Fuel: Oxygen and Opposed Flow Effects,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 76, no. 4–6, pp. 233–249, 1991, doi: 10.1080/00102209108951711.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ CH_4/H_2

В.А. Арбузов, Е.В. Арбузов, Ю.Н. Дубнищев, О.С. Золотухина, В.В. Леманов,
В.В. Лукашов, А.В. Тупикин, К. А. Шаров

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия.
e-mail: luka@itp.nsc.ru

Аннотация

В данной работе представлены результаты изучения влияния разбавления метана водородом на физико-химические и электрические характеристики пламени диффузионной струи CH_4/H_2 . Было обнаружено, что для смесей с молярной долей метана выше 40% величина протекающего тока линейно зависит от состава. Разбавление водородом при молярной доле метана в смеси менее 40% приводит к тому, что зависимость тока от состава становится нелинейной. В этом случае граница перехода от линейной зависимости к нелинейной не зависит от скорости потока и формы электрода. Результаты измерений хемолюминисценции радикала CH^* выявили совершенно аналогичную зависимость свечения от объёмной доли водорода. Полученные результаты указывают на существование двух режимов, в которых возможно существенное различие в кинетических механизмах диффузионного горения смеси CH_4/H_2 .

Ключевые слова: CH_4/H_2 , диффузионный факел, электрохимия, хемолюминисценция CH

Введение

Потребности в энергии растут при уменьшении мировых запасов естественных энергоносителей (природный газ, нефть), на первый план выходит проблема энергоэффективности. Кроме того, к технологическим установкам повышаются требования по экологической безопасности. В связи с этим международное энергетическое агентство (International Energy Agency), в состав которого входят США, страны ЕЭС, Австралия, Япония и др., поставило задачу к 2050 г. («Парижское соглашение», 12 декабря 2015 г.) использовать в качестве энергоносителя до 80% возобновляемые источники энергии и вдвое сократить выброс в атмосферу CO_2 , как показателя эмиссии вредных веществ. Хотя Россия не ратифицировала «Парижское соглашение», в сентябре 2021 г. была утверждена «Стратегия социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» (распоряжение Правительства Российской Федерации от 29 октября 2021 г. № 3052-р). В связи с этим становится актуальной разработка газотурбинных систем способных эффективно работать на смесях углеводородного горючего с водородом [1] в диапазоне концентраций 0...100% водорода в топливной смеси. В настоящее время исследования горения топливных смесей H_2/CH_4 находятся в фокусе внимания. Влияние водородного топлива на энергетические характеристики турбореактивного двигателя, используемого в военном учебно-тренировочном самолете исследовано в работе [2]. Случай обогащенного водородом

предварительно перемешанного кислородно-метанового пламени при организации подачи горючей смеси через несколько отверстий был рассмотрен в [3], где была показана устойчивая работа подобной схемы сжигания метана с минимальными выбросом вредных веществ. Тридцать пять лет назад (в апреле 1988 г.) поднялся в небо экспериментальный самолёт Ту-155, являющийся первым в мире самолётом, двигатель которого работал на водороде. Особенности работы газотурбинной установки на смеси водорода и природного газа изучаются в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого (<https://eaf.etu.ru/assets/files/eaf21/papers/53-57.pdf>). Исследования эффективности работы двигателей на смесях водорода с природным газом с искровым зажиганием [4,5] показали возможность повышения КПД двигателей при использовании смеси водород/метан по сравнению с чистым водородом.

Результаты экспериментального и численного исследования структуры диффузионного факела смеси метан/водород представлены в [6]. Максимальное содержание радикала OH наблюдается непосредственно за пределами зоны с максимальной температурой, что указывает на его образование со стороны окислителя. Концентрации OH и H₂O демонстрируют тенденцию монотонного возрастания с увеличением содержания водорода в топливной смеси. Компоненты топлива как CH₄, так и H₂ расходуются главным образом в результате их элементарных реакций с радикалами O, H и OH. Информация о суммарных скоростях элементарных реакций с участием метана или водорода с этими радикалами необходима для более широкого представления о процессах в области горения. Увеличение объемного содержания H₂ в топливе приводит к тому, что чистая молярная скорость реакции с любым из трех радикалов O, H или OH с участием CH₄ уменьшается, а с участием H₂ увеличивается.

Поэтому с ростом содержания водорода в топливе местоположение максимальной суммарной скорости всех элементарных реакций с участием метана и перечисленных радикалов смещается в сторону периферии факела, а реакций с участием водорода и радикалов по направлению к оси. Таким образом, расход метана связан взаимодействием молекул с радикалами H, OH и O в порядке убывания суммарных скоростей реакции. Максимальную скорость по сравнению с реакциями с другими радикалами имеет реакция CH₄+H, имеющая положения максимума концентраций ближе к оси факела. При потреблении водорода наиболее значимой является реакция H₂+OH \leftrightarrow H₂O+H, которая представляет собой цепную реакцию распространения. Суммарная скорость этой реакции нелинейно возрастает с добавлением водорода. Очевидно, что воздействие OH на H₂ происходит гораздо быстрее, чем реакции с CH₄, особенно когда содержание водорода в топливной смеси превышает объемную долю около 60%. Это объясняет причину увеличения суммарной скорости реакции при добавлении водорода. При этом можно заметить, что радикал O реагирует с H₂ более энергично, чем с CH₄, поскольку реакция, включающая O и H₂ – это разветвление цепи, а реакция с участием O и CH₄ – распространение цепи.

Наличие в топливе CH₄ делает факел чувствительным к внешнему электрическому полю. Первым продемонстрировал наличие электрических свойств у пламени Уильям Гилберт (конец 16-ого века). Как оказалось, «электрические свойства» пламени сильно зависят от рода топлива, наиболее чувствительными к электрическому полю являются углеводородные. Это связано с наличием реакций хемоионизации, приводящим к сверхравновесным концентрациям зарядов. Согласно [7] модель простой реакции хемоионизации выглядит как: CH+O \rightarrow CHO⁺+e⁻, где достаточно быстро ион CHO⁺

вступает в продолжение цепочек: $\text{CHO}^+ + \text{X} \rightarrow \text{HX}^+ + \text{CO}$ (например, $\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}$). Существует множество различных цепей реакции с образованием ионов, в том числе и отрицательных [8–9] (в углеводородных пламёнах идентифицировано порядка 50 типов различных ионов). И хотя авторы [10] считают, что движение отрицательных ионов играет важную роль, в абсолютном большинстве исследований отрицательный заряд переносится в значительной степени электронами, а положительный ионами (в основном H_3O^+). И основной эффект вносит различие в подвижности носителей заряда, которое при наложении электрического поля создает гидродинамический дисбаланс, ведущий к изменению формы и условий стабилизации пламени.

Применение бесконтактных методов, таких как PIV (Particle Image Velocimetry), PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence) и спектрозональной съемки на длине излучения радикалов OH^* , CH^* и C_2^* в работе [11] позволило сформулировать гипотезу о локализации воздействия электрического поля на области горения. Свидетельства в пользу такого утверждения, основанные на результатах экспериментальных и расчетных исследований, представлены в [12, 13]. Таким образом, положительные ионы присутствуют исключительно во фронте пламени (в зоне реакций), а их концентрация определяется реакциями хемоионизации, стартующими с реакции включающей радикал CH . Согласно результатам работы [14] наличие внешнего электрического поля не влияет на кинетику реакций, хотя концентрации заряженных частиц и нейтралов между собой имеют однозначную связь. Внешнее электрическое поле не только влияет на гидродинамические и теплофизические процессы при горении, но и одновременно может служить инструментом для изучения пламени.

Другим (после хемоионизации) интересным аспектом горения топлив, содержащих углеводороды, является хемолюминисценция, на основе которой развиваются спектрозональные методы диагностики. Сравнение PLIF и спектрозональной регистрации проведено в [15]. Эти два оптических метода при исследовании горения сталкиваются с трудностями количественной оценки, поскольку кинетические и спектроскопические детали, которые связывают абсолютные концентрации частиц с силой сигнала хемолюминисценции и флуоресцентного излучения, зависят как от оптических свойств системы, так и от исследуемой среды. Наиболее развита методика PLIF на радикале OH , т.к. спектроскопическая доступность OH (электронные переходы возбуждения OH могут быть активированы с помощью доступных лазерных источников) является одной из причин, по которой он стал доминирующим при диагностике горения. Также OH признан одним из наиболее важных радикалов при сжигании углеводородов, поскольку он участвует в процессах горения, реакции разветвления критической цепи, которые поддерживают пламя. Именно поэтому хемилюминисценция на OH^* , лежит в основе методов определения областей горения и положения фронтов пламени. Известно, что при горении бедных смесей углеводородов из отношения интенсивностей собственного свечения пламени на радикалах CH^* и OH^* ($I_{\text{CH}^*}/I_{\text{OH}^*}$) можно определить коэффициент избытка топлива [16]. Однако соотношение интенсивности излучения на радикалах CH^* и OH^* имеет сильную зависимость от давления и температуры. Хотя при атмосферном давлении соотношение $I_{\text{CH}^*}/I_{\text{OH}^*}$ монотонно увеличивается с ростом коэффициент избытка топлива, при высоких давлениях можно наблюдать снижение $I_{\text{CH}^*}/I_{\text{OH}^*}$ при увеличении содержания топлива в горючей смеси. И все же, в нормальных условиях это соотношение может оказаться полезным для диагностики горения метана. Поэтому одной из задач было

определение зависимости интенсивности свечения пламени на радикалах CN^* и OH^* при изменении состава смеси H_2/CH_4 .

Целью данного исследований было определение влияния состава топливной смеси на хемилюминесценцию и электрическую проводимость диффузионного факела. А также выявления связи между концентрацией радикалов CN^* и степенью ионизации во фронте пламени.

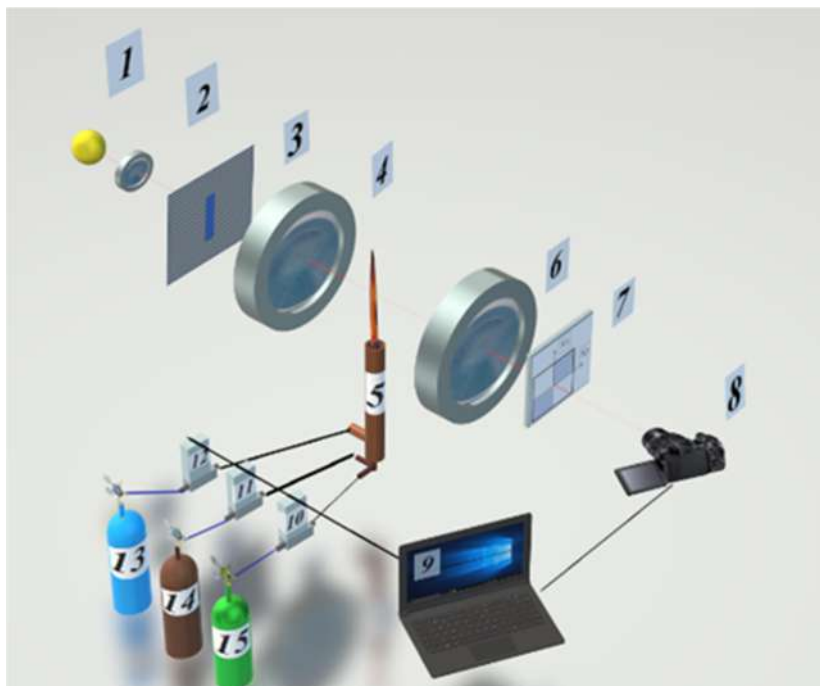


Рис.1. Схема эксперимента.

Описание экспериментальной методики.

Схема эксперимента представлена на рис.1. Диффузионный факел формировался при истечении ламинарной струи топлива из кварцевой трубки внутренним диаметром 3 мм. На высоте 10 мм от края трубки симметрично относительно оси струи размещались два электрода. Расстояние между электродами составляло 11 мм. Electrodes представляли собой цилиндры диаметром 5 мм, торец которых был либо коническим с углом раствора 45° либо полусферическим, и располагались за пределами зоны реакций. Источник питания ($U=1.5$ кВ) работал в импульсно-периодическом режиме с частотой $f=2$ Гц и длительностью $\Delta\tau\sim 13-15$ мс. При подаче напряжения на схему пламя отклонялось в сторону катода. Протекающий через пламя ток регистрировался на осциллограф. Структура потока визуализировалась с применением метода гильберт-диагностики полей фазовой оптической плотности [17]. В нашей работе использовался диагностический комплекс, реализованный на базе оптического теневого прибора ИАБ-463М с модифицированными узлами формирования зондирующего поля и гильберт-фильтрации. Установка включает модуль подсветки, состоящий из источника света 1, коллиматорной линзы 2 и щелевой диафрагмы 3, размещенной в передней фурье-плоскости объектива 4, образующей зондирующее поле. Фурье-спектр фазовых возмущений, индуцированных в зондирующем поле пламенем 5, локализуется в частотной плоскости линзы 6, где размещен квадрантный гильберт-фильтр 7, ориентация которого согласована с

диафрагмой 3. Объектив цифровой видеокамеры 8 осуществляет обратное преобразование Фурье фильтрованного оптического сигнала. Фиксируемые камерой поля оптической фазовой плотности обрабатываются компьютером 9. Состав смеси газов, поступающих из баллонов 13–15 в горелку 5 задавался с помощью цифровых регуляторов. Преобразование Гильберта обладает свойствами перераспределения энергии оптического сигнала из области низких пространственных частот в высокочастотную область. При регистрации фотоматрицей результата гильберт-фильтрации происходит визуализация фазовой оптической плотности в виде квазипериодических структур (гильберт-полос), которые содержат информацию об экстремумах и градиентах фазовой оптической плотности исследуемой среды. При измерении интенсивностей собственного свечения в пламени радикалов CN^* и OH^* использовалась электронно-оптическая цифровая камера НАНОГЕЙТ- 24/3. Для выделения необходимого диапазона длин волн излучения радикала были использованы интерференционные фильтры. Опыты проводились при числах Рейнольдса $\text{Re}=2000$, вязкость топливной смеси оценивалась согласно [18]. Длина трубки составляла 200 калибров, что обеспечивало в трубке течение пузелья с соответствующим распределением скорости. В опытах изучалось поведение диффузионного факела в ламинарном режиме горения с присоединением на кромку кварцевой трубки.

Результаты и обсуждение.

Скоростная (с частотой 2 кГц) видеосъёмка позволила провести визуализацию факела при импульсном воздействии электрического поля. На рис.2 представлены: фотография диффузионного факела метана (а) и гильберт-изображения перед включением поля (б), во время электрического импульса (в) и после отключения поля (г). Термические возмущения сохраняются после снятия напряжения на электродах в течение некоторого времени. Разбавление метана водородом ведет к уменьшению эффекта воздействия поля на пламя.

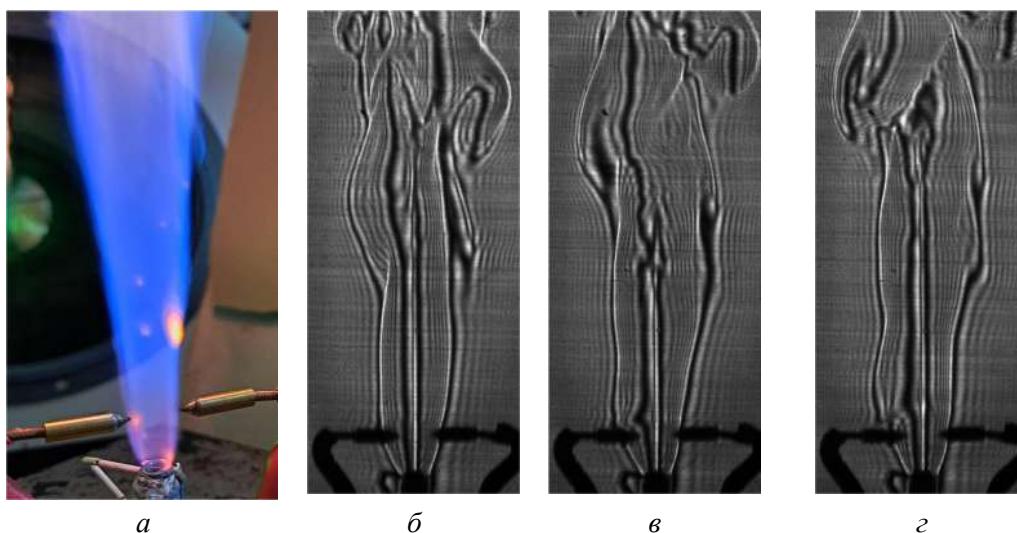


Рис.2. Диффузионный факел метана: а- внешний вид электродов; б, в и г – гильберт визуализация пламени.

Анализ смещения в радиальном направлении положения гильберт-полос позволяет охарактеризовать фронта пламени и величину растяжения пламени:

$$K = \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} \sim \frac{1}{R} \frac{dR}{dt}$$

Полученные оценки показывают, что при импульсном воздействии на диффузионное пламя электрического поля для топливной смеси CH_4/H_2 с объёмным содержанием водорода 25% величина $K < 50$ 1/с.

На рис.3 приведены форма регистрируемого импульса и величина среднего тока в безразмерном виде $\bar{I} = \frac{I - I_{\text{H}_2}}{I_{\text{CH}_4} - I_{\text{H}_2}}$ (функция тока), где I_{H_2} среднее значение тока,

протекающего при горения чистого водорода, а I_{CH_4} в случае горения чистого метана. При осреднении исключались области переходных процессов включения/выключения. Из полученных данных следует, что для смесей с мольной долей метана выше 40% величина протекающего тока линейно зависит от состава. Это может быть связано с изменением скоростей реакций хемоионизации при добавлении водорода. Отметим, что при горении углеводородов концентрация зарядов превышает равновесную на 3-4 порядка. Разбавление водородом с мольной долей метана в смеси менее 40% ведет к тому, что зависимость тока от состава становится нелинейной. В работе [19] было получено, что добавление водорода напротив приводит к увеличению тока в пламени за счет роста температуры продуктов горения. Подобного не наблюдалось ни в одном из опытов. При этом граница перехода от линейной зависимости к нелинейной не зависит от скорости потока и формы электрода. Полученные результаты свидетельствуют о существовании двух режимов, в которых возможно существенное различие кинетических механизмов диффузионного горения смеси CH_4/H_2 .

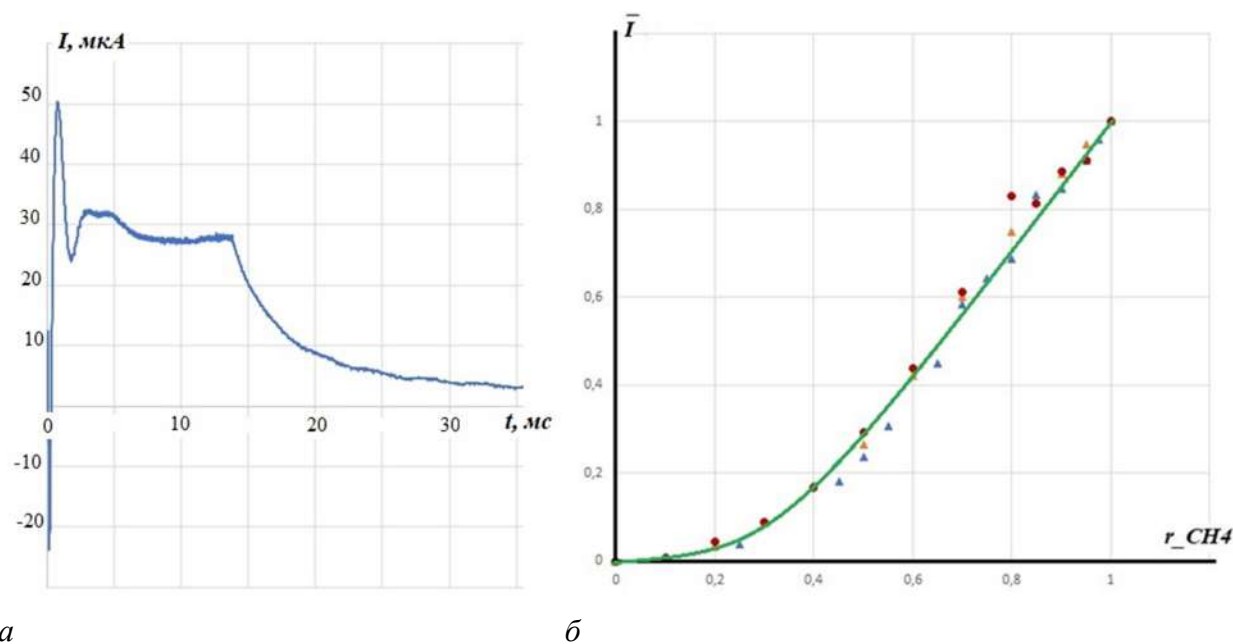
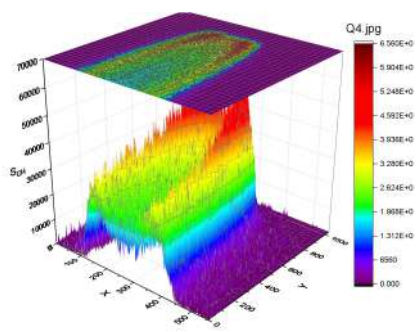
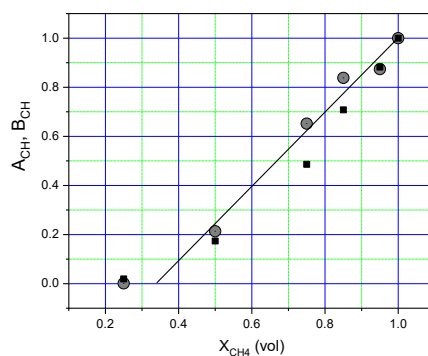


Рис.3. Протекающий через факел ток: а форма импульса, б функция тока.

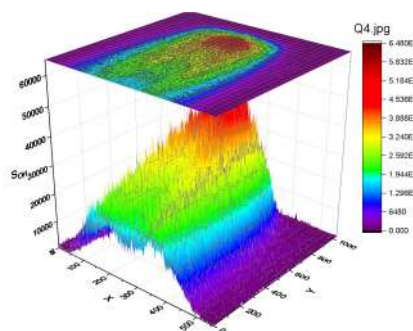


а

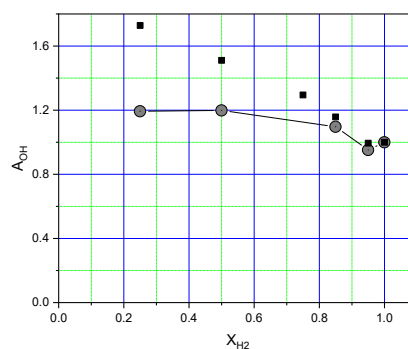


б

Рис.4. Хемолуминесценция радикала CH^* в ламинарном диффузионном пламени топливной смеси CH_4/H_2 .



а



б

Рис.5. Хемолуминесценция радикала OH^* в ламинарном диффузионном пламени топливной смеси CH_4/H_2 .

При регистрации интенсивности свечения радикалов OH^* и CH^* конечное изображение создавалось путём суммирования 200 кадров. Из полученного изображения вычитался фон. Примеры полученных для чистого метана распределений приведены на рис.4а и рис.5а. Как известно, регистрируемое изображение является проекцией осесимметричного объекта на плоскость фото-приёмной матрицы. Для анализа интегрального эффекта разбавления метана водородом можно использовать два подхода.

$$A_{\text{CH}} = \frac{\left(\int_0^L I_{\text{CH}} dz\right)_{X_{\text{CH}_4}}}{\left(\int_0^L I_{\text{CH}} dz\right)_{X_{\text{CH}_4}=1}} \text{ интеграл интенсивности хемолуминесценции вдоль оси струи,}$$

$$B_{\text{CH}} = \frac{\left(\int I_{\text{CH}} dS\right)_{X_{\text{CH}_4}}}{\left(\int I_{\text{CH}} dS\right)_{X_{\text{CH}_4}=1}} \text{ интеграл интенсивности хемолуминесценции по всему}$$

изображению, нормированный на соответствующую величину для чистого метана. Как видно из приведённых на рис.5б данных, последний способ анализа свечения даёт физически обоснованные закономерности: добавление водорода в топливную смесь ожидаемо приводит к монотонному росту светимости OH^* . Для анализа хемолуминесценции CH^* выбор способа оценки интегральных характеристик оказывается не так заметен. Важно отметить, что нормированная интегральная зависимость свечения CH^* от состава топливной смеси практически полностью повторяет зависимость безразмерного тока от состава на рис. 3.б.

Заключение

Как показали проведённые измерения, при импульсном воздействии на диффузионное пламя электрического поля для топливной смеси CH_4/H_2 по мере разбавления метана водородом величина тока линейно снижается. Снижение мольной доли метана в смеси до 40% и менее ведет к тому, что зависимость электрического тока от состава становится нелинейной. При этом граница перехода от линейной зависимости к нелинейной не зависит от скорости потока и формы электрода. Результаты измерений хемолуминисценции радикала CH^* выявили совершенно аналогичную зависимость свечения от объёмной доли водорода. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух режимов, в которых возможно существенное различие кинетических механизмов диффузионного горения смеси CH_4/H_2 .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-806.

Литература

1. J. Ukhwa, T.K. Kyu, "Experimental investigation of combustion dynamics and NO_x/CO emissions from densely distributed lean-premixed multinozzle $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{air}$ flames," *Combustion and Flame*, **229** (2021).
2. O. Balli, Y. Sohret, H.T. Karakoc, "The effects of hydrogen fuel usage on the exergetic performance of a turbojet engine," *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 23 (2018).
3. A. A. Araoye, A. Abdelhafez, M. A. Nemitallah, M. A. Habib, R. Ben-Mansour, "Experimental and numerical investigation of stability and emissions of hydrogen-assisted oxy-methane flames in a multi-hole model gas-turbine burner," *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 38 (2021).
4. Yu Jin, H. Luo, G. Zhang, Ch. Zhai, Yo. Ogata, Yu. Matsumura, T. Ichikawa, Yu. Nakashimada, W. Kim, K. Nishida, "Ignition timing effect on the combustion performance of hydrogen addition in methane fermentation gas in a local energy system," *Fuel*, **324** (2022).
5. А.Е. Смыгалина, А.И. Цыплаков, А.Д. Киверин, В.М. Зайченко, "Горение обедненных смесей на основе водорода в двигателе с искровым зажиганием" *Известия Российской академии наук. Энергетика*, **4** (2018).
6. K.A. Francis, R. Sreenivasan, V. Raghavan, "Investigation of structures and reaction zones of methane - hydrogen laminar jet diffusion flames" *Int.J. Hydrogen Energy*, **36**, 17 (2011).
7. H.F. Colcote, "Mechanism of the formation of ions of flames" *Comb. & Flame*, **1** (1979).
8. J.M. Gooding, D.K. Bohme, Ng. Chung-Wai, "Detailed ion chemistry in methane-oxygen flames. I. Positive ions," *Comb.& Flame*, **36** (1979).
9. К.Е. Улыбышев, "Электрическая структура фронта горения однородной метановоздушной смеси," *Изв. РАН. МЖГ*, **1** (1998).
10. M. Belhi, P. Domingo & P. Vervisch, "Modelling of the effect of DC and AC electric fields on the stability of a lifted diffusion methane/air flame, *Combustion Theory and Modelling*," (2013). DOI:10.1080/13647830.2013.802415
11. J. Altendorfner, L. Kuhl, A. Zigan, A. Leipertz, "Study of the influence of electric fields on flames using planar LIF and PIV techniques," *Proceedings of the Combustion Institute*, **33**, 2 (2011).

12. A. Starikovskii, M. Skoblin, T. Hammer, "Influence of weak electric fields on flame structure" AIAA-Paper 2008-995, (2008).
13. А.В. Тупикин, П.К. Третьяков, Н.В. Денисова, В.В. Замащиков, В.С. Козулин, "Диффузионный факел в электрическом поле с изменяемой пространственной конфигурацией," ФГВ, **52**, 2 (2016).
14. К.Е. Улыбышев. "Электрическая структура фронта горения однородной метановоздушной смеси," Изв. РАН. МЖГ, **1** (1998).
15. D. Escofet-Martin, Yu-C. Chien, D. Dunn-Rankin, "PLIF and chemiluminescence in a small laminar coflow methane-air diffusion flame at elevated pressures" Comb.&Flame, **243** (2022).
16. V. Nori, J. Seitzman, "Evaluation of Chemiluminescence as a Combustion Diagnostic under Varying Operating Conditions," AIAA 2008-953 (2008).
17. Yu. N. Dubnishchev, V. A. Arbuzov et al. "Optical Hilbert Diagnostics of Hydrogen Jet Burning // Optoelectronics, In-strumentation and Data Processing," **55**, 1 (2019).
18. И. Ф. Голубев, *Вязкость газов и газовых смесей (Справочное руководство)* (М.: ГИФМЛ, 1959).
19. Yi Ding, D. Durox, N. Darabiha, T. Schuller, "Combustion state monitoring of premixed heating appliances with flame ionization current and chemiluminescence," Comb. Sci. Techn, **191**, 2 (2019).

ENHANCED ENERGY RELEASE IN NANOENERGETIC MATERIALS THROUGH SELF-SYNCHRONIZED COLLECTIVE ATOMIC VIBRATIONS IN LOW-DIMENSIONAL NANOCARBON TRANSITION INTERFACES

Alexander Lukin¹ and Oğuz Gülseren²

¹ *Integrated Carbon Nano-Systems Lab, Western-Caucasus Research Center, Tuapse, Russian Federation*

² *Department of Physics, Bilkent University, Ankara, Turkey*

e-mail: lukin@wrc.ru, gulseren@fen.bilkent.edu.tr

Abstract. This research paper introduces an innovative approach to unlocking enhanced energy release in nanoenergetic materials by harnessing self-synchronized collective atomic vibrations within the multilayer transition domains of coatings. Our approach involves integrating finely-tuned 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces as programmable nanodevices into the transition domains of nanoenergetic material components using a technologically advanced multistage process. We employ a combination of techniques to activate and fine-tune the synergistic effects in the nano-enhanced interfaces. In addition, we incorporate a data-driven inverse design strategy based on the carbon nanomaterial genome approach, derived from multifactorial neural network-based predictive models. By leveraging these models we uncover the hidden structure-property relationships that govern the growth and properties of the nano-enhanced interfaces to maximize energy release efficiency.

Keywords: nanoenergetic materials, self-synchronized collective atomic vibrations, multi-layered nano-interfaces, data-driven inverse design, energy release efficiency

Introduction. High-end nanoenergetic materials (nEMs) have recently garnered significant attention due to their unique properties and promising applications in areas such as energy storage, the development of new functional materials and high-energy additives, actuation in lab-on-a-chip devices, future energy generation and storage devices, autonomous micro-robotic systems, miniaturized thruster systems, and nano-electrokinetic thrusters. These nEMs are crucial for solid fuel propulsion systems as they offer lighter weight, greater energy yields, and minimal environmental impact compared to current solid fuel systems.

The main objective of nEMs is to efficiently release energy through

combustion and other processes on the nano-scale. Compared to their larger counterparts and conventional energetic materials, nEMs exhibit superior reaction rates and energy yields. Recent advancements in understanding the physical and chemical properties of nanomaterials have led to improved energy yields and potential applications in miniature systems. Furthermore, by adjusting the composition at the nanoscale, it may be possible to achieve an unprecedented level of control over the energy release rate.

The development of nEMs has garnered significant attention from researchers aiming to enhance safety, energy release, ignition, and mechanical properties. Thanks to technological innovations in nanoscience and nanotechnology over the past two decades, substantial progress has been made in the development of new nEMs, [1]. The distinguishing feature of nEMs is the significant increase in specific surface area and the critical decrease in distances between nano-sized components. This leads to a drastic increase in chemical reaction rates, reduced ignition delay, and enhanced safety.

To unlock the additional energy potential of nEMs, it is crucial to convert all components into the same nano-sized state and ensure their uniform distribution throughout the system volume, [2-4]. One effective method for achieving efficient mixing is the use of a relatively new contactless technique called resonant acoustic mixing (RAM), which utilizes low-frequency and high-intensity acoustic energy to blend highly viscous materials. This technique not only facilitates effective mixing but also enhances process safety, allowing for a higher proportion of high-energy-density materials in the composition of nEMs, [5, 6]. The blended nano-energetic composition can be utilized for vibration-assisted 3D printing (high-precision additive manufacturing) of high-end nEMs elements with the desired geometrical shapes, [7]. Various additive manufacturing technologies can be employed to produce energy materials with a controlled nanostructure and evenly distributed ingredients, [8]. The ability to adjust the energy release without altering the default formulation of the traditional method is also of great interest. Currently, there is a research trend focused on incorporating various nano-additives, such as nano-catalysts, into nEMs formulations to tailor their properties, enhance performance, promote safety, and fully utilize their potential features, [1].

In recent years, nanomaterials made from carbon have had a profound impact on the field of nanomaterials science, particularly those with low-dimensional allotropes. These low-dimensional carbon-based nanomaterials are highly versatile and can be used as fundamental building blocks to create a new generation of

nanomaterials for various practical applications. Recent experiments have shown that incorporating nano-additives made from carbon allotropes into nEMs with enhanced properties has significant effects on their thermal decomposition, ignition, combustion, mechanical properties, thermal stability, combustion characteristics, and environmental safety, [9]. In some cases, these functionalized nano-additives made from carbon allotropes can also act as self-assembly-directing agents for the nano-components within the reaction zones of the nEMs. According to experimental studies, the addition of graphene-based nano-additives to nEMs compositions increases the burning rate by approximately 8-10 times, [10].

Among the carbon-based catalytic additives that have shown promise in enhancing performance are functionalized graphene-based fibers (FGFs), [9, 10] and modified thermally expandable graphite-based fibers, [11]. When FGFs are added to nEMs compositions, the orientation of the fiber array can be utilized to improve thermal conductivity in reaction zones and enhance mechanical properties.

With our innovative approach, we aim to unleash the complete potential of nEMs and lay the foundation for groundbreaking advancements in this field. Through the skillful manipulation of nano-interfaces, it becomes possible to elevate both the combustion capabilities and mechanical characteristics of nEMs, all while preserving the fundamental constituents that define their composition.

Carbyne-enriched nanostructures: a promising approach for nanoenergetic materials. Acknowledged as the ultimate objective of low-dimensional carbon allotropes, carbyne stands as an authentic one-dimensional chain comprised solely of carbon atoms. This elongated linear arrangement of carbon atoms, with sp^1 hybridization [12], presents itself in two distinct forms: the α -phase, known as polyynes [chemical structure $(-C\equiv C)_n$], characterized by alternating single and triple bonds, and the β -phase, referred to as cumulene [chemical structure $(=C=C)_n$], which exclusively consists of double bonds. In a linear chain carbon, the electronic structure encompasses two types of bonds: the (σ)-bond, contributing to mechanical stability, and the (π)-bond, responsible for its electrical properties through the delocalization of (π)-electrons along the entire chain of atoms. Nevertheless, the growth of macroscopic carbyne crystals encounters inherent instability and high reactivity, limiting their practical utilization. An innovative approach has recently emerged to combat the reactive nature of carbyne chains. This method involves employing ion-assisted pulse-plasma deposition to encapsulate aligned linear carbon atom chains, often denoted as monatomic carbon filaments, within an amorphous carbon matrix, [13]. The resulting nano-matrix is aptly named, "2D-ordered linear-chain carbon" due to

its achieved spatial topology, [13].

The structural arrangement of a 2D-ordered linear-chain carbon nano-matrix can be described as a hexagonal array distributed across two dimensions. This array comprises parallel carbon chains interconnected by van der Waals forces, all oriented perpendicular to the substrate surface, [13, 14]. The interaction between individual carbon atom wires within this nano-matrix is weak, primarily due to the influence of van der Waals forces. Consequently, the properties of these nano-matrix structures are predominantly dictated by the characteristics of the individual carbon atom wires. Fig. 1 provides a visual representation of the geometric features of a segment within the structure of a 2D-ordered linear-chain carbon. Additionally, the structure showcases a vacant functional nanocavity, enabling the potential incorporation of heteroatoms. The carbon chains, with their sp-hybridization, exhibit oscillatory behavior comparable to flexible guitar strings. Similar to tuning a guitar string, their vibrational characteristics depend on factors like length and tension. Fig. 1 demonstrates the lateral and longitudinal oscillations of the carbon chains, with red arrows depicting the bond length alternation mode (chain stretching) and blue arrows representing the chain bending mode.

Interestingly, due to the significant interchain distance (5 \AA), the frequencies of these vibrations within the carbon chains are approximately four times lower than those involving stretching at the C-C bond scale (1.3 \AA). The nano-matrix composed of 2D-ordered linear-chain carbon boasts a multi-cavity structure with currently unoccupied functional nanocavities.

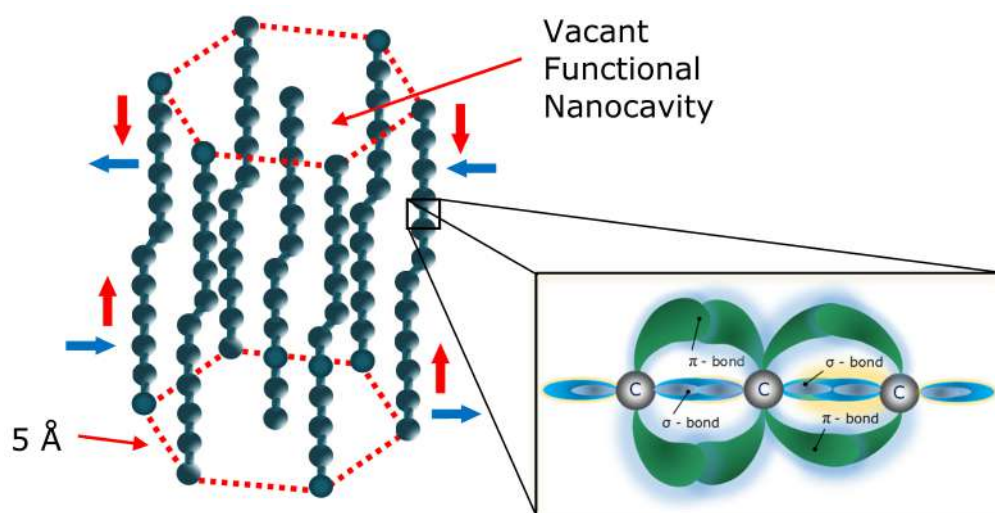


Fig. 1. The diagram illustrates a visual representation of a fragment within a carbon structure, arranged in a linear chain formation in a two-dimensional pattern.

These nanocavities offer the opportunity to incorporate atom clusters comprising diverse chemical elements, as well as catalytic agents. To quantitatively characterize the proportion of sp-hybridized carbon within the amorphous carbon thin film matrix, we utilize the intensity ratio of specific Raman peaks. In particular, we measure the ratio of the peak intensity associated with sp-hybridized carbon chains (at 2040 cm^{-1}) to the peak intensity corresponding to the presence of graphite bonds in the structure (known as the G-line at 1520 cm^{-1}) in the Raman spectra. This ratio, referred to as $I_{\text{sp}}/I_{\text{G}}$, provides us with a reliable means of assessing the relative abundance of sp-hybridized carbon within the overall amorphous carbon thin film matrix. By utilizing this methodology, we can gauge the degree of sp-hybridization and assess the quality and composition of the synthesized linear carbon chains in our research.

Phonon wave excitation in multilayered nano-interfaces: exploring phenomena and unveiling implications. We have encountered the ultimate thresholds of energy release achievable through conventional chemical formulations that exclusively capitalize on the potent energy locked within the chemical bonds of CHNO (carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen) compounds. This has been observed in the realms of propellant and pyrotechnic developments. The atomic level is where the source of physicochemical properties, nano-topology, and functionality lies for energetic materials. In recent years, nanoscale objects have emerged as a distinct form of matter with unique structural, physicochemical, and functional properties, offering numerous promising applications. The advancements in scanning transmission electron microscopy have opened up new possibilities for imaging individual phonon modes and specific vibrational characteristics of impurities and dopants at the nanoscale. Visualizing individual phonon modes, low-energy phonon and plasmon excitations with high spatial resolution through vibrational spectroscopy provides fresh insights into the interaction between plasmons and molecular vibrations. It also offers valuable knowledge about interfacial thermal and electrical transfer phenomena, [15, 16]. A recent significant discovery, based on atomic-resolution imaging, has confirmed the existence of collective atomic vibrations in nanoscale systems known as "phonon waves", [17]. Specifically, "phonon waves" dictate the processes of charge and heat transfer in nanomaterials. The ability to control these waves through structural and vibrational coherence presents new opportunities for advanced materials exploration. There are two types of observed excitations: collective and local. Collective excitation refers to the collective vibration of atoms

in nanolayers, while local excitation occurs when an individual atom in nanolayers vibrates locally. Phonons, which represent the vibrations of atoms in solids, play a crucial role in shaping the physical properties of nanomaterials. According to this discovery, phonons can generate a wave capable of transferring across subsequent materials, known as a coherent effect. This explains why nanoscale interfaces exhibit unique properties different from their neighboring nanomaterials. Phonons, their interactions with each other, as well as their interactions with electrons or photons, contribute to the energy increase, loss, and transfer in nanomaterials. The atomic structure and chemical state of the nano-interface between two materials have a significant impact on the vibration of atoms, [18]. In multilayer nanomaterials, the phonon waves present in transition domains of multilayer nanostructures can induce collective vibrational interactions with related materials at the nanoscale, [17], [19]. In other words, desired nanomaterial properties can be achieved by adjusting the coupling between different layers or components, the number of interacting layers, and their thicknesses, [19]. For nanolayers smaller than 10-20 nm, the vibrations of the outermost atomic layers are relatively large and play a significant role in shaping their properties.

Manipulating the properties of nano-interfaces can enhance the combustion performances and mechanical properties of nEMs without altering their basic components. The ability to control collective atomic vibrations provides opportunities for predictive programming of the physicochemical properties of the transition interfaces in nEMs components. The phenomenon of phonon waves uncovers new potential for controlling vibrational interactions and energy exchange within nanoscale reaction zones of these materials.

Increasing the interfacial contact area and reducing the diffusion distance between reactants are key factors that can significantly enhance heterogeneous reactions. To achieve this, recent research has demonstrated the use of layered nano-interfaces, comprising densely packed nano-components, [20-22]. This innovative approach has proven to be more effective in accelerating flame propagation compared to uniformly distributed nano-components. The underlying mechanism involves exciting the inhomogeneity of localized micro-combustion waves.

The synergy achieved by incorporating nano-enhanced interfaces in multi-layered nano-systems presents exciting possibilities for manipulating the distribution of internal space charges. It also offers the opportunity to precisely control the energy distribution within these interfaces, thereby facilitating enhanced heat transfer into the energy release zones of nEMs. The exceptional

properties exhibited by these nano-enhanced interfaces, especially when connecting nanocomponents with different properties, unlock unprecedented and improved multifunctional capabilities.

Central to our concept is the utilization of multilayer 2D-ordered linear-chain carbon-based nano-interfaces, which play a vital role in programming collective atomic vibrations at the interfaces of nEMs nano-components. By employing these 2D-ordered linear-chain carbons, we can initiate and precisely control atomic vibrations. This capability enables us to program synergistic effects across nano-interfaces, thus unlocking substantial enhancements in the performance of nEMs. By incorporating the vibrational properties of 2D-ordered linear-chain carbon-based nano-enhanced interfaces into the nanocomponents of nEMs at the nanoscale, modifications in the vibrational interactions and energy transfer within the reaction zones of the nEMs can be achieved.

The precise adjustment of the collective atomic vibrations, nanoarchitecture, and functionality of the 2D-ordered linear-chain carbon-based nano-enhanced interfaces enables the extraction of additional energy from the nEMs systems and consequently enhances their performance. Various carbon-based allotropes like FGFs, multi-walled carbon nanotubes, or modified thermally expandable graphite-based fibers, which act as catalytic nano-additives, can be employed in the composition of the nEMs.

Enhancing energy extraction from nanoenergetic materials: a multistage technological process. In order to achieve precise and predictive control over the excitation and adjustment of transition interfaces and synergistic effects arising from collective atomic vibrations, we propose the incorporation of 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces into the transition domains of nEMs nanocomponents. This integration will be performed through a carefully designed multistage technological process. These multilayer nano-enhanced interfaces will serve as nanocarriers, allowing for heteroatom doping and facilitating the generation of collective atomic vibrations. Moreover, they will act as transmission nano-links, enabling efficient vibrational interaction, energy transfer, and mass exchange between nEMs nanocomponents, while also enhancing the transfer of heat waves.

The devised multistage technological sequence incorporates the downsizing of all components to the nanoscale, leveraging ion-assisted pulse-plasma-driven techniques for functionalization and assembly of diverse carbon-based nanocomponents and catalytic nano-additives featuring multilayer nano-enhanced

interfaces. Furthermore, the resonant acoustic mixing method facilitates the homogenous integration of all nanocomponents, while the production of top-tier nEMs elements is achieved through selective high-precision additive manufacturing techniques.

The development of high-precision additive manufacturing techniques for multiple materials has unlocked vast opportunities for the deliberate design of artificially structured multi-layered nano-systems. These techniques enable the creation of intricate geometries and allow for the integration of various materials with arbitrary distributions within those geometries. Consequently, this enables the realization of unique combinations of physicochemical properties, [7], [23]. Notably, additive manufacturing facilitates the synthesis of components with multiple materials, leading to enhanced functionality and novel material compositions. The properties and synergy effects induced by incorporating nano-enhanced interfaces will have significant implications for the functionalities and characteristics of engineered multi-layered nano-systems. These interfaces will act as amplifiers of vibrational interactions, energy and electrical transfer, carriers for incorporating heteroatom doping in additives, delicate connections to external electromagnetic fields, and will empower nano-systems to monitor their structural health. By considering the approaches mentioned above, a schematic representation of the suggested technological sequence for harnessing additional energy from nEMs is presented in Fig. 2. This process involves the predictive manipulation of vibrational interactions and energy exchange within the nano-scale reaction zones.

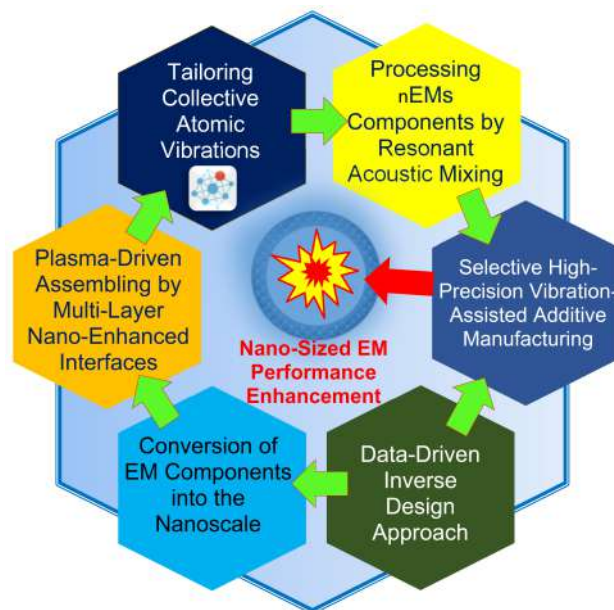


Fig. 2. A multi-stage technological sequence for extracting excess energy from nEMs.

Precise tuning of multilayer nano-interface characteristics. The design of interfaces, particularly on a nanoscale level, plays a crucial role in driving the advancement of sophisticated functional nanomaterials and devices. These advancements aim to harness and convert chemical energy into various other forms such as mechanical energy and kinetic energy flow. Additionally, they enable precise control over the movement of matter and energy, allowing for programmable manipulation, [24].

We consider a collection of interacting nano-enhanced interfaces to be programmable nanodevices that function as intelligent gateways and amplifiers for weak signals. These nanodevices facilitate communication and enhance signal strength among the nanocomponents in nEMs through the precise excitation and self-synchronization of collective atomic vibrations, as well as the controlled propagation of phonon waves.

The advantage offered by 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces lies in their capacity to incorporate neighboring layers of nanomaterials within their composition, as well as clusters comprising atoms from diverse chemical elements. This integration enables the creation of complex multifunctional architectures, facilitating synergistic interactions and enhanced performance across the nanomaterial system, encompassing enhancements in mechanical strength, electronic conductivity, and catalytic activity.

An essential role of 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces is to strategically regulate the collective atomic vibrations occurring at the transition domains of the nEMs nanocomponents. By doing so, these interfaces can successfully program the energy exchange and properties exhibited by the nanocomponents within the transition domains.

By considering a range of distinct characteristics exhibited by the 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces, we have successfully devised a collection of tools that enable predictive manipulation of their collective atomic vibrations. These tools have been instrumental in enhancing the performance capabilities of nEMs and unlocking novel functionalities previously unexplored. Specifically, the developed toolkit encompasses the following components:

- *Energy-driven initiation of nano-pattern formation and allotropic phase transformations.* Our research has demonstrated that the application of energy-driven excitation can lead to the development of intricate nano-scale patterns within reaction zones of energetic materials. These patterns form

interconnected networks that exhibit oscillatory behavior, generating acoustic waves and electromagnetic radiation. By programmably exciting nano-scale patterns, it becomes possible to control the architecture and energy exchange within these reaction zones, allowing for the release of additional energy at the nano-level. To accomplish the intentional integration of diverse hybridized nanocarbons into a cohesive substance, we implement an energy-driven approach to initiate allotropic phase transformations. This involves the simultaneous use of electron beam and ion irradiation on the nanocarbons. The underlying mechanism responsible for this phenomenon is attributed to the interplay between the formation and breakage of carbon bonds with varying hybridizations. Specifically, ion irradiation primarily encourages the formation of sp^1 bonds, while concurrent electron irradiation enhances the prevalence of sp^3 bonds within the material. Moreover, our combination of electron beam and ion irradiation techniques serves as a controlled method for initiating the formation of nano-patterns at interfaces on the nano-scale.

- *Enhancing nano-manipulation through multi-functional piezoelectric surface acoustic wave engineering.* Planar nano-interfaces act as a foundational structure that can be customized or converted into 3D-shaped nano-interfaces. By employing techniques based on surface acoustic waves (SAW), the predictive transformation of flat nano-enhanced interfaces into intricate geometric 3D-shaped nano-interfaces becomes achievable. The conversion of flat nano-enhanced interfaces into 3D-shaped nano-interfaces introduces entirely novel possibilities for programming interactions within nEMs reaction zones. The utilization of piezoelectric SAW effectively induces standing waves, which stimulate collective atomic vibrations in thin film systems with multiple layers, while simultaneously initiating self-synchronization of these vibrations. By exciting SAW within the ultrasonic range, the penetration process of atom clusters from adjoining nanomaterials into the structure of 2D-ordered linear-chain carbon-based nano-interfaces can be activated. In particular, our approach involves growing 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces on substrates that are piezoelectric-based and acoustically stimulated.

- *Enhancing directed self-assembly through electromagnetic fields.* The utilization of high-frequency external electromagnetic fields presents a promising opportunity to amplify the vibrational interactions and energy exchange that occur during the formation of multilayer nano-enhanced interfaces. Recent experimental research conducted at Rice University has uncovered a fascinating phenomenon, offering valuable insights into a potential pathway for achieving direct

self-assembly of low-dimensional nanocarbon allotropes, [25]. This significant breakthrough demonstrates that not only nanocarbon allotropes but also various other nanomaterials possess the remarkable capability to undergo self-assembly, even over significant distances. In particular, a revolutionary discovery known as Teslaforesis fundamentally transforms the physical mechanism responsible for the growth of elongated carbon chains within the matrix of 2D-ordered linear-chain carbon-based nanomaterials.

- *Incorporation of piezoelectric nanomaterial clusters.* Incorporating clusters of piezoelectric nanomaterials enables the transformation of the arrangement of 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces into efficient piezoelectric nanogenerators. These nanogenerators offer precise control over the distribution of electric charges within the nanostructures' growing zone. For example, piezoelectric nanomaterials such as lithium atoms or zinc oxide (ZnO) nanoclusters can be utilized for this purpose. It is worth noting that this effect can be reversed as well - applying an electric field to a piezoelectric nanogenerator will cause it to deform or change shape.

The aforementioned key methods are employed to promote self-synchronization of collective atomic vibrations within nano-enhanced interfaces with the aim of optimizing energy exchange between the components of nEMs. By adjusting the number of layers, layer thicknesses, and interlayer coupling, the vibrational modes can be suitably modified.

Harnessing big data and AI for predictive nanomaterial design. The emergence of a new era in nanomaterials research and design has been facilitated by the availability of vast amounts of big data generated through advanced experimental and computational techniques. This has paved the way for a data-driven approach that utilizes artificial intelligence (AI) and machine learning, leading to a paradigm shift in the exploration and design of nanomaterials, [26]. One prominent feature of 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces is their ability to precisely adjust and optimize their nanoarchitectures and physicochemical properties. However, achieving such fine-tuning through conventional trial and error methods is exceedingly difficult without the use of advanced materials informatics techniques, [27]. To achieve predictive enhancement of energy release in the multistage technological chain (Fig. 2), we leverage the unique structural and physicochemical properties of 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces. This cutting-edge nanoscale approach, known as data-driven-based inverse design,

relies on the analysis of nanomaterials datasets using data and deep materials informatics to guide the design process. Experimental data serves as a valuable resource for extracting new knowledge within this research field, [28]. The predictive approach employed to enhance energy release involves incorporating comprehensive experimental data and making precise adjustments to the collective atomic vibrations, nanoarchitecture, and properties of the 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces integrated into the transition domains of the nEMs nanocomponents. The foundation of the data-driven inverse design strategy for 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces, with the goal of enhancing energy release properties, lies in the implementation of the data-driven carbon nanomaterials genome approach. This approach utilizes predictive models based on neural networks that incorporate various factors. These models are developed using extensive experimental data that capture key fingerprints, also known as "descriptors," reflecting the fundamental physical and chemical laws. These models formalize the relationships between structure and properties, governing the growth and properties of the nano-enhanced interfaces, which are crucial for maximizing energy release efficiency.

Unleashing the power of data: carbon nanomaterials genome approach.

The idea of harnessing the power of data through the carbon nanomaterials genome approach is intricately linked to the inception of the "Materials Genome" concept, originally introduced in the United States in 2011 as part of the Materials Genome Initiative (MGI), [29]. Building on this foundation, a group of scientists from Canada and the United States took the initiative in 2015 to establish the Nanomaterials Genome Initiative (NMGI), [30]. The concept of materials genome technology represents a highly innovative approach to materials research, far surpassing the traditional trial-and-error method. This approach leverages state-of-the-art experimental techniques alongside efficient data management and computational tools. Through the utilization of these tools, the collected data is thoroughly analyzed, enabling the identification of potential relationships between material parameters and material properties. Consequently, this advanced methodology expedites the discovery of the most efficient and optimal materials. The carbon nanomaterials genome encompasses a comprehensive compilation of intrinsic physical, chemical, and structural attributes and their intricate interdependencies. These factors collectively ascertain the distinctive traits and

capabilities exhibited by carbon nanomaterials. Any modification, no matter how minor, of these parameters can induce significant changes in the diverse properties and functionalities exhibited by carbon nanomaterials.

In order to formally elucidate the comprehensive range of physical, chemical, and structural properties of carbon nanomaterials, as well as their intricate interdependencies, we employ an advanced system of multi-factor neural network predictive models. These sophisticated models allow for the systematic analysis, processing, and generalization of large datasets encompassing both experimental and computational information. By encompassing various parameters, we are able to discern the intricate connections and interactions between these parameters and the ultimate properties exhibited by carbon nanomaterials. Our primary goal is to reveal the latent potential inherent in carbon nanomaterials by unearthing new associations between growth mechanisms and target properties. Through this approach, we seek to activate and explore the uncharted genetic code of carbon nanomaterials, ultimately unlocking their hidden capabilities.

In the concept of the carbon nanomaterials genome, each carbon nanomaterial possesses a unique signature comprising distinct properties and characteristics that are interconnected. This notion of the carbon nanomaterials genome acts as a catalyst for the development of new modifications of multifunctional carbon nanomaterials, offering a distinct combination of properties. The spatial shaping processes involved in the growth of carbon nanostructures from high-temperature carbon plasma adhere to universal templates. The geometric forms of these nanostructures are influenced by the vibrational state of carbon plasma molecules, making the spectra of molecular vibrations a crucial parameter for characterizing their properties. Raman vibrational spectroscopy are utilized to measure these spectra, providing essential and universally applicable information about each specific carbon nanomaterial.

Revealing hidden structure-property links through data mining. By employing a data-driven approach to inverse design, we establish links between essential modes, technological variables, and the growth of 2D-ordered linear-chain carbon-based multilayer nano-enhanced interfaces using ion-assisted pulse-plasma techniques. This innovative methodology empowers us to pinpoint the ideal combinations of nanoarchitecture and physicochemical properties, granting us meticulous command over the distinctive attributes of the nanostructures. To establish connections between various factors, a set of

multifactorial neural network-based predictive models is utilized. These models are meticulously created by utilizing extensive experimental data and are tailored to capture vital attributes referred to as "descriptors". These descriptors encapsulate the fundamental principles governing the nano-system at a physical and chemical level. In light of this, we have devised strategies to carefully select pivotal descriptors that accurately portray the connections between different modes, ion-assisted pulse-plasma growth parameters, and the resulting structural and physicochemical properties of synthesized carbon nanostructures. These strategies play a critical role in the successful implementation of the carbon nanomaterials genome concept.

Developing the concept of the carbon nanomaterials genome entails a crucial element of accurately selecting descriptors or features for modeling. These descriptors play a significant role in characterizing the investigated nanomaterials while demonstrating established correlations between target properties and other material properties. There are two distinct categories of descriptors that hold importance: numerical and categorical. The identification and characterization of key descriptors call for a comprehensive analysis of experimental data. This analysis takes into account various factors that impact the growth process of 2D-ordered linear-chain carbon-based nano-enhanced interfaces. Descriptors function as an informative resource, allowing for predictive capabilities, [31]. The accuracy and quality of predicted outcomes heavily depend on the number and quality of the identified descriptors.

The exploration of novel linkages between growth methods and sought-after attributes of carbon nanomaterials opens up avenues to unlock the untapped potential encoded within their inherent properties, steering the development of more productive and sophisticated nanomaterials. The activation of the genome of carbon nanomaterials becomes possible by introducing changes to the conditions and variables governing their growth process, encompassing factors like duration, temperature, pressure, and the proportions of reactive gases. By deviating from conventional protocols, fresh connections can arise among atoms and structures, instigating consequential modifications in vital targeted characteristics of carbon nanomaterials. These characteristics encompass the capacity for electrical conductivity, optical qualities, and catalytic efficiency.

In our pursuit of unlocking the untapped capabilities of carbon nanomaterials, we utilize innovative technological methods that can be seen as a way to activate their genome. This involves employing a range of approaches to precisely

stimulate and fine-tune the effects and interactions at the nano-interface level. Our objective is to uncover the hidden potential by exploring phenomena such as collective atomic vibrations, propagation of phonon waves, and energy exchange within the complex 3D-shaped nano-enhanced interfaces. To gain a deeper understanding of the vibrational characteristics involved, we have ingeniously combined multiple methodologies into a cohesive fusion.

We have devised a unique approach that combines various techniques to achieve our objectives. These methods comprise using energy of electron beam and ion irradiation for allotropic phase changes, nano-manipulation with the help of SAW while utilizing ion-assisted pulse-plasma functionalization, incorporating foreign atoms to modify the characteristics of the material, inducing controlled self-assembly through the use of high-frequency electromagnetic fields, and employing data-driven reverse engineering techniques. To further support our research, we have created a comprehensive collection of multifactorial neural network predictive models. These models utilize advanced data mining techniques, including feed-forward neural networks, deep learning neural networks, and multiple adaptive regression splines.

The key steps in using the data-driven carbon nanomaterials genome approach and multifactorial neural network predictive models for the inverse design of 2D-ordered linear-chain carbon nano-enhanced interfaces include: (i) comprehensive data collection encompassing growth parameters, modes, and resulting nanostructure properties; (ii) extensive data analysis to identify numerical and categorical descriptors serving as informative predictors; (iii) development of predictive models via neural networks that capture descriptor-property connections; (iv) continuous model refinement based on new insights; (v) inverse mapping from target properties to required descriptors and growth conditions; (vi) experimental validation by synthesizing predicted nanostructures; and (vii) iterative model enhancement incorporating new validation data. The iterative cycling between modeling, experiments, and refinement facilitates incremental improvements in the predictive capabilities and inverse design precision. This iterative, data-driven approach facilitates the revelation of concealed growth-property linkages, thus enabling the precise tuning of 2D-ordered linear-chain carbon nano-enhanced interfaces to exhibit desired structural and functional characteristics. The process of observing and modifying key descriptors and connections, which we then incorporate into our data-driven inverse design nanoscale approach, is illustrated in Fig. 3.

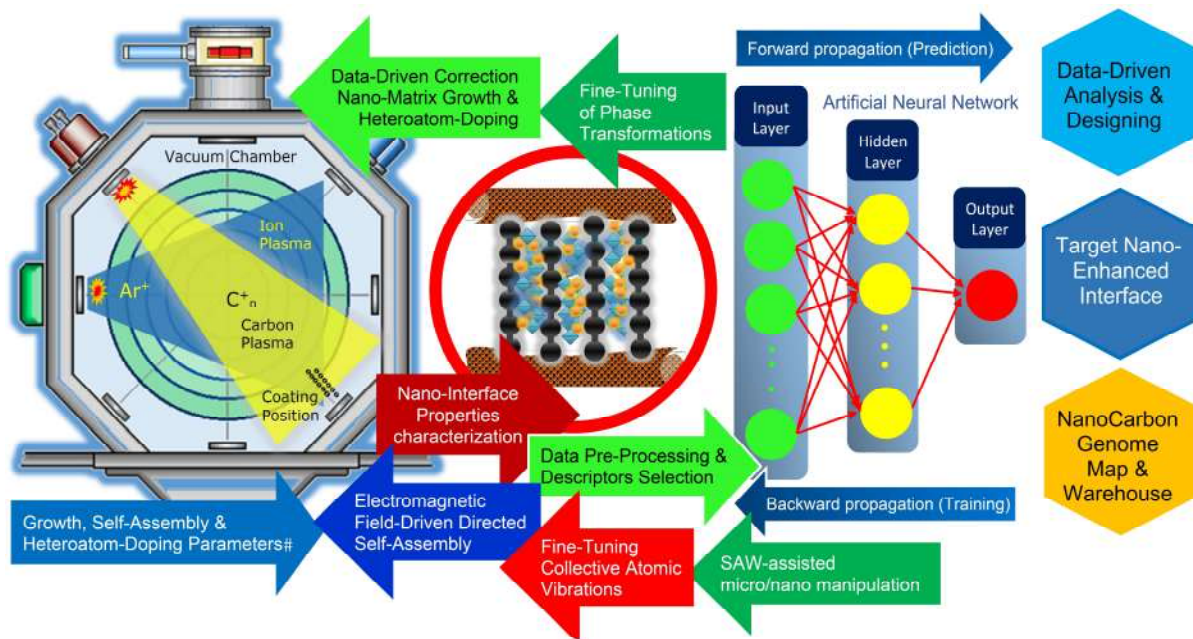


Fig. 3. A data-driven inverse design strategy for fine-tuning the properties of 3D-shaped nano-enhanced interfaces.

Conclusions.

This study proposes a novel nanotechnology-based approach to enhance energy release from nEMs. The core innovation lies in incorporating specially engineered nano-enhanced interfaces made of 2D-ordered linear-chain carbon into the transition domains of nanoenergetic components. These nano-interfaces can initiate and precisely control collective atomic vibrations, enabling the programming of synergistic effects within the materials.

A multistage technological process is proposed to integrate the nano-interfaces using nanoscale processing, assembly, mixing, and additive manufacturing techniques. A combination of external energy sources and fields is applied to activate and fine-tune the collective atomic vibrations within the nano-interfaces. This allows amplifying vibrational interactions and energy transfer between components.

Additionally, a data-driven inverse design strategy based on predictive models reveals hidden structure-property relationships in the nano-interfaces. This facilitates the optimization of interface architecture and properties to maximize energy release efficiency.

This study puts forth an exciting forward-looking approach to unlock the full potential of nEMs. It provides a pathway to customize energy output without

altering the material composition itself. If validated experimentally, this could lead to transformative enhancements in the performance and applicability of nanoenergetic systems across a range of critical domains.

Acknowledgements. This research work is jointly supported and funded by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) and the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) - Russian Center of Scientific Information (RCSI) according to the research project № 20-58-46014.

REFERENCES

1. Pang W., DeLuca L.T. Nano and micro-scale energetic materials: propellants and explosives. - Wiley-VCH, 2023, 784 p.
2. Daniel M., Hart A., Provatas A. Transformative energetics: a pathway to next generation munitions // Proc. Australian Expl. Ordnance Safety Symp. (PARARI 2017). – 2017. - P. 21–23.
3. Cumming A.S. Advanced processing - the changing face of manufacturing // J. Prop., Explos., Pyrotech. – 2020. – V. 45, Is.1. - P. 7-8, <https://doi.org/10.1002/prop.201981231>.
4. Haiyang W., Jiang Y., Wang Y., Kline D.J., Zheng X., Zachariah M.R. Do we need perfect mixing between fuel and oxidizer to maximize the energy release rate of energetic nanocomposites? // J. Appl. Phys. Lett. – 2023. - V. 122, Is. 1. – 011901, <https://doi.org/10.1063/5.0133995>.
5. Andrews M., Collet C., Wolff A., Hollands C. Resonant acoustic mixing: processing and safety // J. Propellants Explos. Pyrotech. – 2020. - V. 45, Is. 1. - P. 77-86, <https://doi.org/10.1002/prop.201900280>.
6. Wright C., Wilkinson P., Gaultier S., Fossey D., Burn A., Gill P. Is resonant acoustic mixing (RAM) a game changer for manufacturing solid composite rocket propellants? // J. Propellants Explos. Pyrotech. – 2022. - V. 47. - e202100146, <https://doi.org/10.1002/prop.202100146>.
7. Gunduz I.E., McClain M.S., Cattani P., Chiu G.T-C., Rhoads J.F., Son S.F. 3D printing of extremely viscous materials using ultrasonic vibrations // J. Addit. Manuf. – 2018. - V. 22. - P. 98-103, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.029>.
8. Chen N., He C., Pang S. Additive manufacturing of energetic materials: tailoring energetic performance via printing, // J. Mater. Sci. Technol. – 2022. - V. 127. - P. 29-47, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.02.047>.
9. Yan Q.L., Gozin M., Zhao F.Q., Cohen A., Pang S.P. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials // J. Nanoscale. - 2016. – V. 8. - P. 4799–4851, <https://doi.org/10.1039/C5NR07855E>.

10. Gao H., Zheng Y., Cao X., Wang B., Nan F. Function and action mechanism of carbon nanomaterials used in propellants // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2021. - 012018, 2021, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2021/1/012018>.
11. Elanjickal S., Gany A. Enhancement of the fuel regression rate in hybrid propulsion by expandable graphite additive // *J. Combust. Sci. Technol.* – 2020. - V. 192, № 7ю – P. 1253–1273, <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1748017>.
12. Casari C.S., Milani A. Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires // *J. MRS Commun.* – 2018. - V. 8, Is. 2. - P. 207-219, <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.48>.
13. Flood P., Babaev V.G., Khvostov V.V., Novikov N.D., Guseva M.B. Carbon material with a highly ordered linear-chain structure // In: *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*, F. Cataldo, Ed. - Taylor & Francis Group, 2025. - P 219-252, <http://dx.doi.org/10.1201/9781420027587.ch11>.
14. Streletskii O.A., Khvostov V.V., Novikov N.D., Guseva M.B., Aleksandrov A.F. Secondary-emission properties of the 2D-ordered linear chain carbon films // *J. Commun. Technol. Electron.* – 2012. - V. 57, pp. 424–428, <https://doi.org/10.1134/S1064226912040183>.
15. Gadre C.A., Yan X., Song Q. et al. Nanoscale imaging of phonon dynamics by electron microscopy // *J. Nature.* – 2022. - V 606. - P. 292-29, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04736-8>.
16. Kumar V., Camden J.P. Imaging vibrational excitations in the electron microscope // *J. Phys. Chem. C.* – 2022. - V 126, № 40. - P. 16919-16927, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05108>.
17. Hoglund E.R., Bao D.L., O’Hara A. et al. Emergent interface vibrational structure of oxide superlattices // *J. Nature.* – 2022. - V. 601. - P. 556-561, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04238-z>.
18. Hage F.S. Nanoscale map shows how interfaces impede vibrations // *J. Nature.* – 2022. - V. 606. - P. 252-253, <https://doi.org/10.1038/d41586-022-01533-1>.
19. Appleget C.D., Riano J.S., Hodge A.M. An overview of nano multilayers as model systems for developing nanoscale microstructures // *J. Materials.* – 2022. V 15, № 1. - 382, <https://doi.org/10.3390/ma15010382>.
20. Kwon J., Ducéré J.M., Alphonse P. et al. Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction // *J. ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. - V. 5, № 3. – P. 605–613, <https://doi.org/10.1021/am3019405>.
21. Shi A., Zheng H., Chen Z. Zhang W., Zhou X., Rossi C., Shen R. Exploring the interfacial reaction of nano Al/CuO energetic films through thermal analysis and Ab initio molecular dynamics simulation // *J. Molecules.* – 2022. – V. 27. –

3586, <https://doi.org/10.3390/molecules27113586>.

22. Lorena M., Nanayakkara C.E., Veyan J.-F. et al. Enhancing the reactivity of Al/CuO nanolaminates by Cu incorporation at the interfaces // *J. ACS Appl. Mater. Interfaces.* - 2015. - V. 7, № 22. - P. 11713–11718, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02653>.

23. Yang W., Hu R., Zheng L., Yan G., Yan W. Fabrication and investigation of 3D-printed gun propellants // *J. Mater. Des.* - 2020. - V. 192. - 108761, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108761>.

24. Levchenko I., Baranov O., Riccardi C. et al. Nanoengineered carbon-based interfaces for advanced energy and photonics applications: a recent progress and innovations // *J. Adv. Mater. Interfaces.* - 2023. - V. 10. - 2201739, <https://doi.org/10.1002/admi.202201739>.

25. Bornhoeft L.R., Castillo A.C., Smalley P.R., et al. Teslaphoresis of carbon nanotubes // *J. ACS Nano.* - 2016. - V. 10, № 4 - P. 4873-4881, <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b02313>.

26. Zhou T., Song Z., Sundmacher K. Big data creates new opportunities for materials research: a review on methods and applications of machine learning for materials design // *J. Eng.* - 2019. - V. 5, Is. 6. - P. 1017-1026, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.02.011>.

27. Fang J., Xie M., He X., Zhang J., Hu J., Chen Y., Yang Y., Jin Q. Machine learning accelerates the materials discovery // *J. Mater. Today Commun.* - 2022. - V. 33. - 104900, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.07.045>.

28. Yang R.X., McCandler C.A., Andriuc O., Siron M., Woods-Robinson R., Horton M.K., Persson K.A. Big data in a nano world: a review on computational, data-driven design of nanomaterials structures, properties, and synthesis // *J. ACS Nano.* - 2022. - V. 16, № 12. - P. 19873–19891, <https://doi.org/10.1021/acs.nano.2c08411>.

29. DePablo J., Jones B., Kovacs C., Ozolins V., Ramirez A. The materials genome initiative, the interplay of experiment, theory and computation // *J. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* - 2014. - V. 18, Is.2. - P. 99–117, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.02.003>.

30. Qian C., Siler T., Ozin G. Exploring the possibilities and limitations of a nanomaterials genome // *J. Small.* - 2015. - V. 11, Is. 1. - P. 64-69, <https://doi.org/10.1002/sml.201402197>.

31. Yan X., Sedykh A., Wang W. et al. Construction of a web-based nanomaterial database by big data curation and modeling friendly nanostructure annotations // *J. Nat Commun.* - 2020. - V. 11. - 2519, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16413-3>.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗА ОТКРЫТЫМ ПЛАМЕНЕМ

Манжос Е. В., Коржавин А. А.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

e-mail: eugen.manzhos@kinetics.nsc.ru, korzh@kinetics.nsc.ru

Аннотация. Рассматривается один из процессов фильтрационного горения – фильтрационное горение газов. Проведено экспериментальное исследование горения газа в условиях фильтрации, т.е. при движении газовой смеси через инертную пористую среду. Установлены факторы, влияющие на процесс формирования волны фильтрационного горения газа. Выявлено влияние на процесс зажигания и движения волны фильтрационного горения газа скорости подачи газовой смеси, теплотеря от пористой среды, размера зерна пористой среды.

Ключевые слова: фильтрационное горение, горение газа, формирование волны горения, численное исследование, экспериментальное исследование.

Введение. Фильтрационное горение газа (ФГГ) — процесс распространения зоны газофазной экзотермической реакции в инертной пористой среде при фильтрационном подводе газообразных реагентов к зоне химического превращения [1]. В настоящее время ФГГ является сформировавшимся разделом науки о горении, изучающим горение газа в условиях теплового и гидродинамического взаимодействия с твердой фазой [2]. Изучены закономерности стационарных процессов ФГГ: построены модели, позволяющие объяснить экспериментально наблюдаемые явления и закономерности [3, 4, 5]. Проведена классификация режимов ФГГ [1, 4]. Установлены пределы распространения волн горения [2, 4] и их параметрические зависимости. Исследованы особенности протекания химических превращений в процессах ФГГ [6].

ФГГ является важной частью различных технологических процессов и может иметь широкий спектр практических применений: фильтрационные

радиационные нагреватели дискового типа, очистка пористой среды от органических примесей методом встречных волн фильтрационного горения, термохимическая конверсия углеводородов в синтез-газ в режиме фильтрационного горения [6].

Одна из существующих проблем ФГГ – это необходимость выяснения и уточнения факторов, влияющих на нестационарный процесс формирования волны ФГГ.

Такая проблема возникает при использовании пористых огнепреградителей при фильтрации через них горючего газа, например, сбросных газов угольных шахт [7]. В этом случае формирование волны ФГГ при случайном воспламенении газа может привести к прогоранию огнепреградителя и распространению пламени в защищаемый объем. В горелках типа реверс-процесса формирование волны ФГГ является штатным режимом работы горелки [8]. В связи с этим необходимо исследование процесса формирования волн ФГГ и знание управляющих параметров и параметрических зависимостей этого процесса.

Удобным и информативным методом исследования механизмов и закономерностей нестационарных процессов ФГГ, позволяющим оперативно отслеживать изменение характеристик и структуры волны ФГГ, является метод численного моделирования [2, 9].

Численное моделирование находит широкое применение, но не всегда оправдывает ожидаемые прогнозы. Сдерживающим фактором является сложность полного описания процессов горения, необходимость введения в расчеты большого количества параметров, достоверное определение которых возможно, как правило, в процессе натуральных экспериментов.

Таким образом, из имеющихся методов исследований, очевидно, что в настоящее время ни один из них по отдельности не обладает возможностью четкого предсказания указанных явлений. Более информативным будет, естественно, объединение результатов всех методов. В этом отношении лабораторные испытания не теряют своей значимости и оказываются наиболее удобными для быстрого выявления наиболее значимых причин.

Эксперимент Опыты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 1.

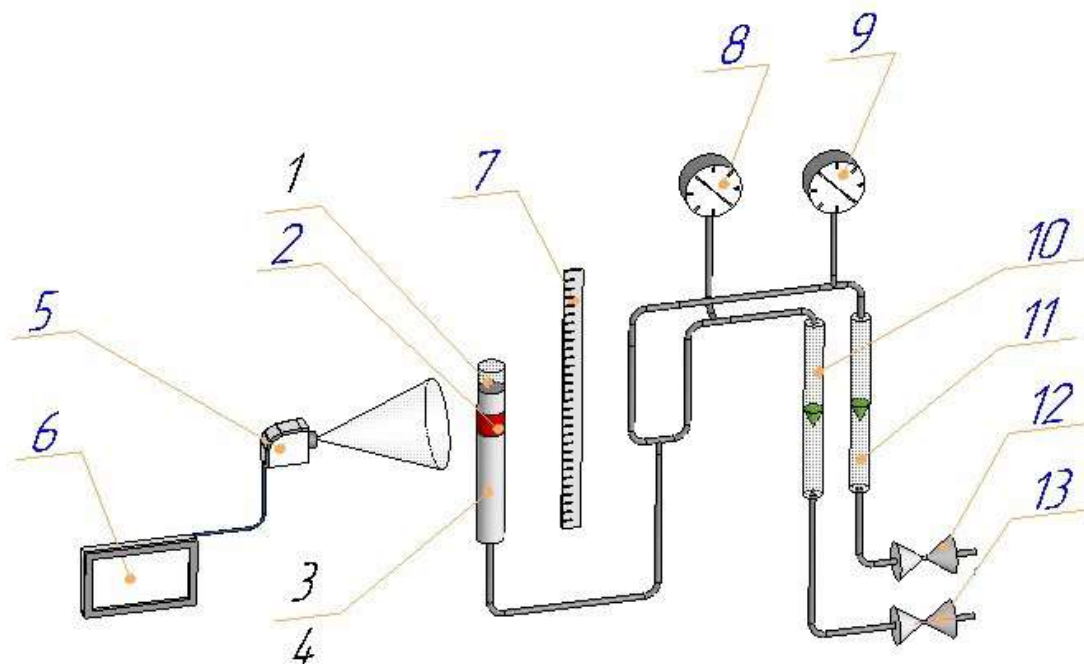


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – кварцевая труба; 2 – зона горения; 3 – пористая среда; 4 – огнепреградитель; 5 – цифровая фотокамера; 6 – компьютер; 7 – линейка; 8, 9 – манометры воздуха и горючего газа; 10, 11 – расходомеры горючего газа и воздуха; 12, 13 – входы воздуха и горючего газа.

Установка для исследования ФГГ состоит из горелки и системы регистрации характеристик волны горения. Горелка представляет собой вертикальную кварцевую трубу длиной 500 мм с толщиной стенки 2 мм и внешним диаметром 50 мм. Труба заполнялась пористой средой – зернистым электрокорундом. Использовались засыпки со средним размером диаметра зерен 5 и 4 мм, теплофизические характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Теплофизические свойства пористой среды

Свойства	Пористая среда (электрокорунд)
Плотность гранул, кг/м ³	3900
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1000 [10]
Теплопроводность, Вт/(м·К)	3,02 [10]
Средний размер зерна, мм	4,08; 5,11
Пористость	0,56; 0,54

Горючие смеси составлялись по расходам горючего газа и воздуха. Расходы измерялись образцовыми ротаметрами. Газ с воздухом смешивался до входа в горелку в месте соединения подводов газа и воздуха и подавался в трубу снизу. Горючая смесь зажигалась в верхней части трубы открытым пламенем. Пламя прогревало верхний слой пористой среды, формируя волну горения.

Визуально волна горения наблюдалась как плоская, ярко светящаяся зона, перемещающаяся по пористой среде, что показано на рис. 2.

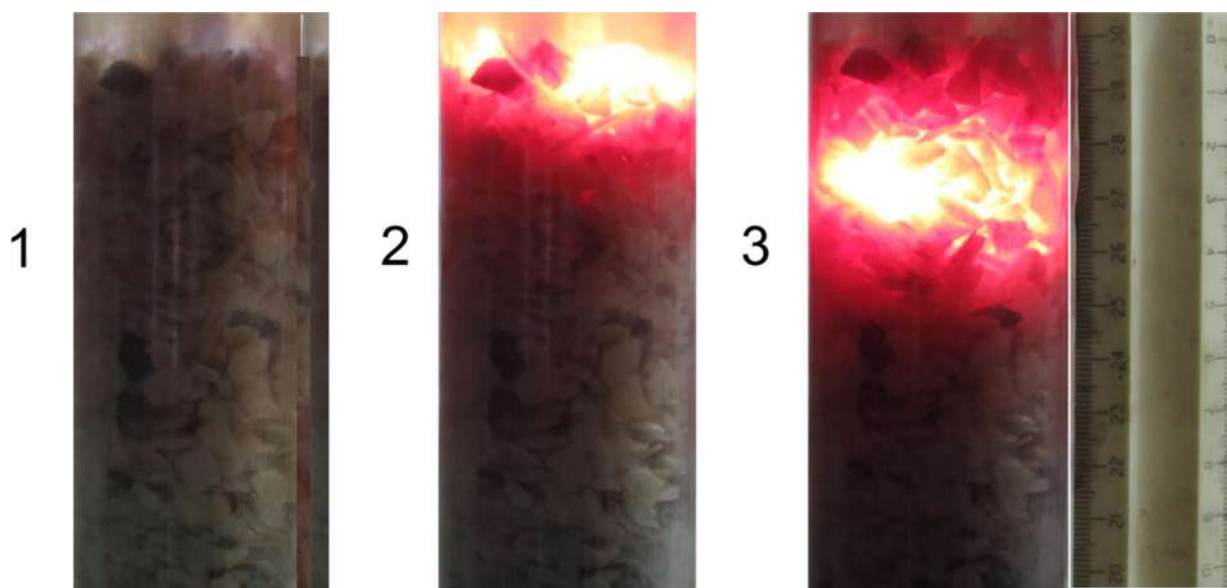


Рис. 2 Движение волны ФГ

Стадии процесса движения волны ФГ:

- 1 – Зажигания волны ФГГ;
- 2 – Начало стационарного движения волны ФГГ;
- 3 – Стационарное движение волны ФГГ.

Распространение волны горения регистрировали с помощью цифровой фотокамеры. Горелка с распространяющейся в ней волной горения автоматически фотографировалась через равные промежутки времени (10 с) с сохранением изображений в памяти компьютера. Полученные снимки обрабатывались в прикладной программе, позволяющей определять координаты объектов на изображениях. Для определения координат волны горения рядом с горелкой устанавливалась масштабная линейка. В результате обработки получались зависимости изменения координаты фронта волны горения от времени.

В качестве горючего газа использовался природный газ, содержащий 96% метана, 1,5% этана, 0,7% пропана, 0,3% бутана, 0,04% углекислого газа и 1,0% азота. Горючие смеси составлялись по расходам горючего газа и воздуха. Использовались стехиометрические смеси горючего газа и воздуха, наиболее близкие к данным расчетов [2].

Различные значения коэффициентов внешней теплоотдачи достигались использованием тепловой изоляции (каолиновой ваты) вокруг трубы установки.

Результаты экспериментов

Исходной информацией для экспериментального исследования являлась зависимость времени зажигания волны ФГГ от скорости подачи газовой смеси к пористому блоку, показанная на рис 3. Данная зависимость была получена в результате численного моделирования системы уравнений, указанных в работах [2, 9]. Расчеты проводились для адиабатического случая горения газа, то есть без учета теплообмена с окружающей средой.

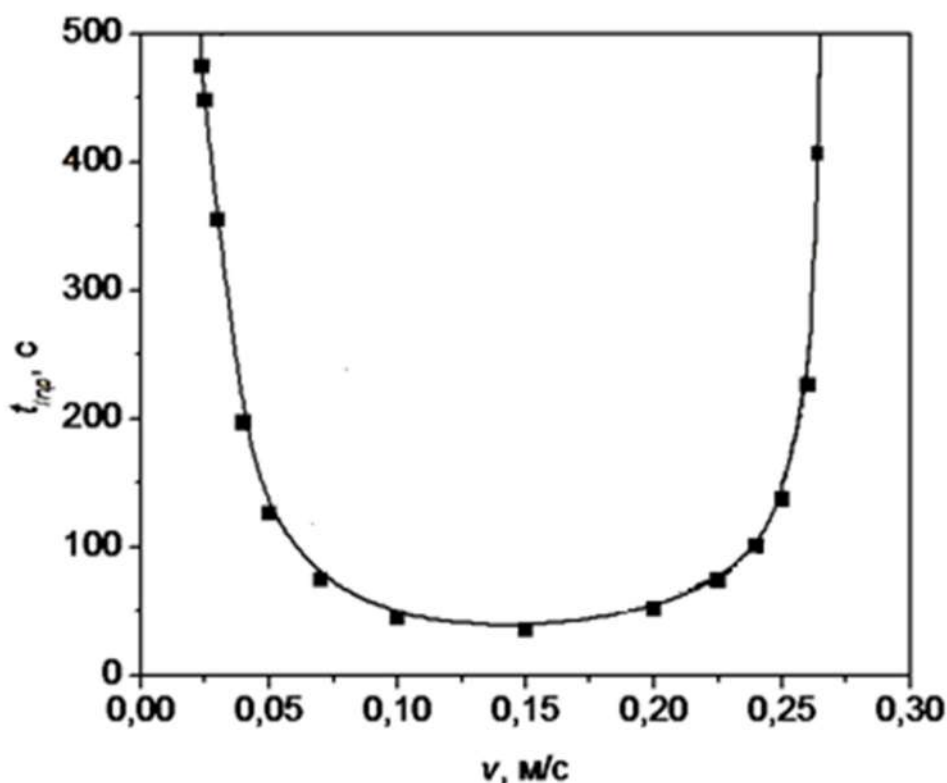


Рис. 3. Зависимость времени зажигания волны ФГГ (t_{ign}) от скорости подачи газовой смеси (v , м/с). Адиабатический случай. Диаметр зерна пористой среды 4,7 мм.

Пример определения характеристик процесса горения во время проведения эксперимента показан на рис. 4. Видим, что на графике существует излом прямых, аппроксимирующих зависимости координаты фронта пламени от времени горения.

Было принято считать временем входа фронта пламени в пористую среду время, откладываемое до пересечения аппроксимирующих прямых, а скоростью перемещения фронта пламени – наклон второй прямой. Таким образом, на графике точками в виде треугольников показаны координаты фронта пламени при входе в пористую среду и формирование волны горения ФГГ, круглыми точками – координаты фронта пламени в сформированной волне горения.

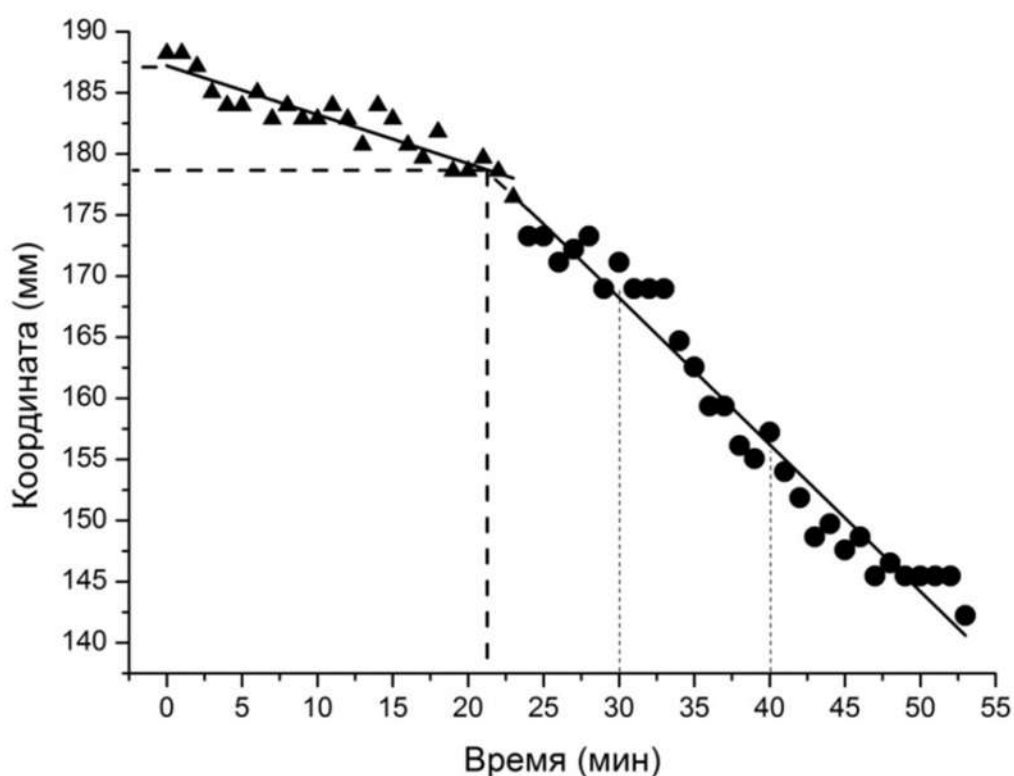


Рис. 4. Пример определения характеристик процесса горения.

Время зажигания – 21 мин;

скорость волны горения – $(168,2-156,2)/(40-30)=1,2$ мм/мин;

скорость подачи смеси – 0,41 м/с

После обработки данных экспериментов, согласно приведенному выше примеру и обработки результатов были получены зависимости, показанные на рис. 5.

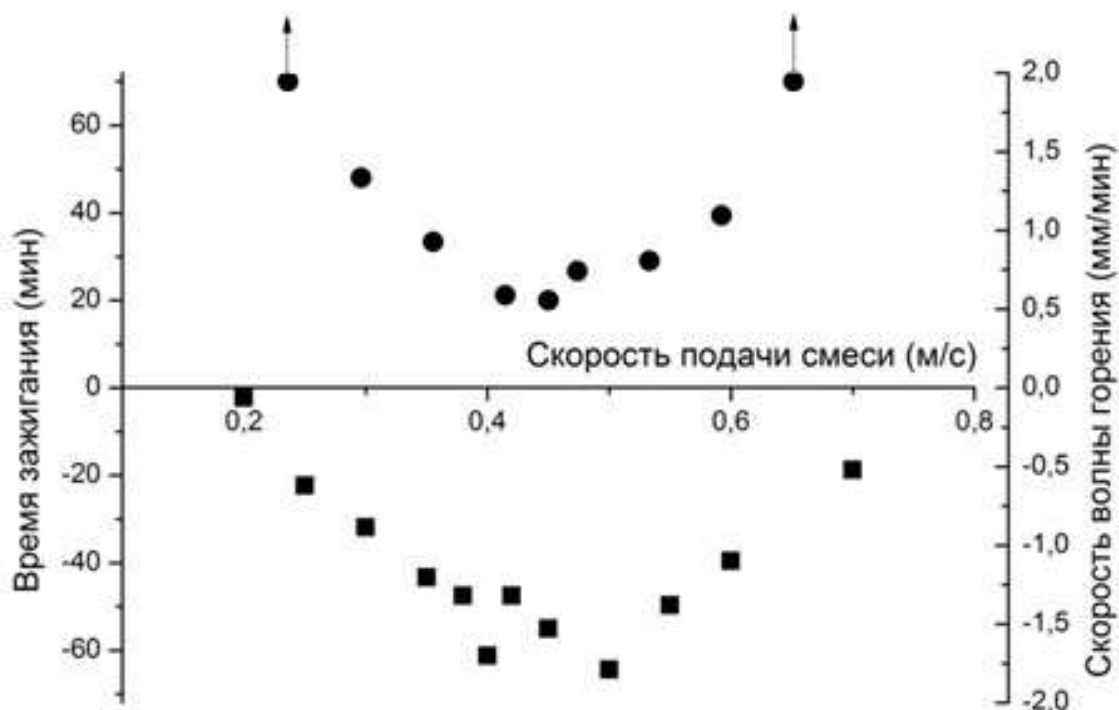


Рис. 5. Зависимости времени зажигания и скорости волны ФГГ от скорости подачи газовой смеси.

• - время зажигания смеси (мин); ■ – скорость волны ФГГ (мм/мин)

Точками со стрелками показаны значения времени зажигания, которые не удалось установить точно, поскольку входа волны горения в пористую среду не произошло и эксперимент по прошествии 70 минут был остановлен. Данные значения в этих экспериментах могут быть интерпретированы как пределы зажигания волны горения по скорости газа для данного состава смеси и размера зерен пористой среды.

График зависимости времени зажигания волны ФГГ от скорости подачи исходной газовой смеси для пористой среды со средним диаметром зерен 4 мм показан на рис. 6.

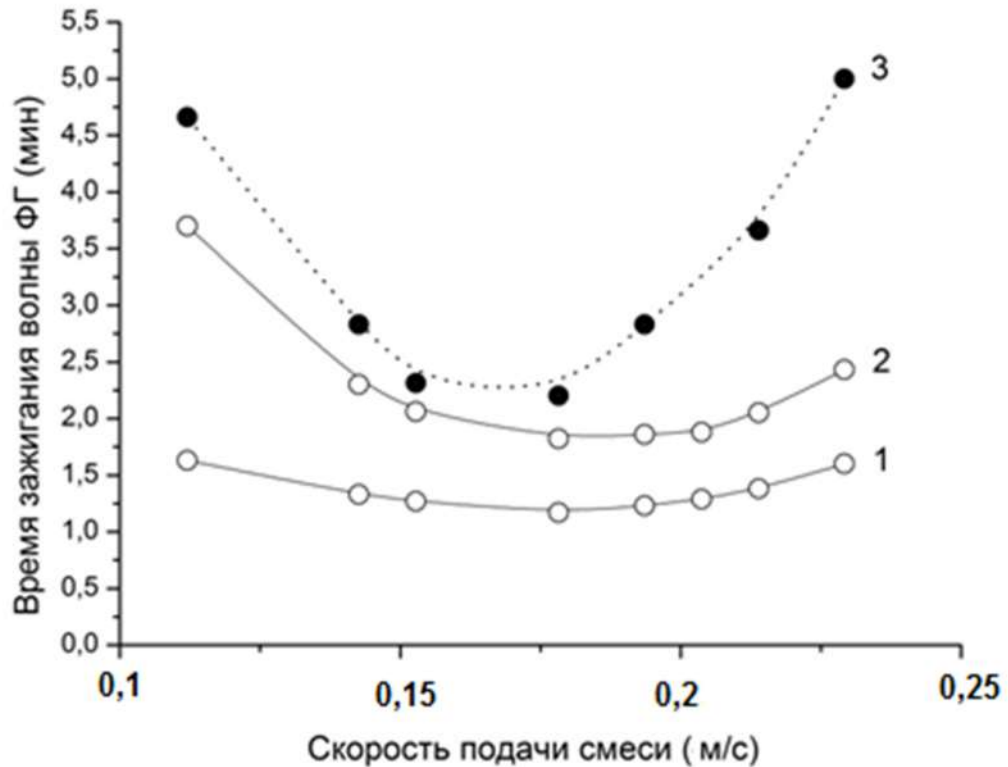


Рис. 6 Зависимость времени зажигания волны ФГ от скорости подачи газовой смеси для пористой среды со средним диаметром зерен 4 мм. Расчетные и экспериментальные данные.

1 – коэффициент внешней теплоотдачи $\alpha = 0 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$;

2 – коэффициент внешней теплоотдачи $\alpha = 250 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$;

3 – экспериментальные данные.

На рис. 7 показан аналогичный график зависимости времени зажигания волны ФГГ от скорости подачи газовой смеси для пористой среды со средним диаметром зерен 5 мм.

Полученные зависимости показывают влияние коэффициента внешней теплоотдачи на время зажигания волны ФГГ, а также соответствие теоретической модели процесса зажигания волны ФГГ экспериментально наблюдаемому процессу ФГГ.

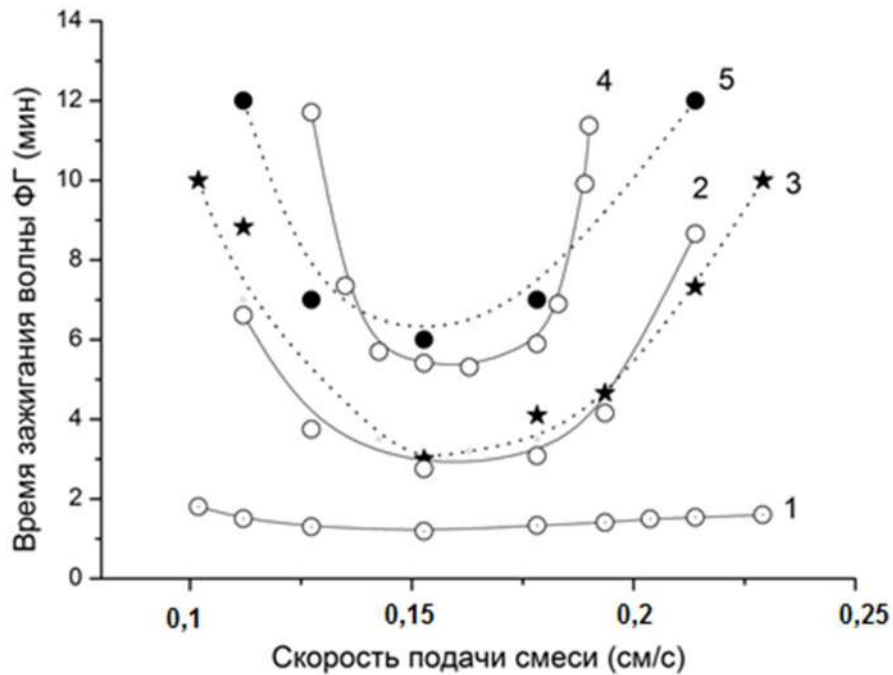


Рис. 7. Зависимость времени зажигания волны ФГ от скорости подачи газовой смеси для пористой среды со средним диаметром зерен 5 мм. Расчетные и экспериментальные данные.

- 1 – коэффициент внешней теплоотдачи $\alpha = 0 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$;
- 2 – коэффициент внешней теплоотдачи $\alpha = 380 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$;
- 3 – экспериментальные данные при использовании тепловой изоляции;
- 4 – коэффициент внешней теплоотдачи $\alpha = 480 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$;
- 5 – экспериментальные данные без использования тепловой изоляции.

Выводы

Экспериментально подтверждены сопоставленные с теоретическими пределы распространения волн ФГГ в зависимости от скорости подачи газовой смеси - верхний и нижний пределы по скорости подачи газовой смеси.

Зависимости времени входа пламени от расхода газовой смеси, а, следовательно, и скорости подачи газовой смеси имеют U-образную форму, что качественно соответствует расчетным данным.

Установлено качественное соответствие теоретической модели горения газа в пористой среде практическому процессу зажигания и горения волны ФГГ.

Литература

1. Бабкин В.С., Лаевский Ю.М. Фильтрационное горение газов //Физика горения и взрыва. - 1987. - № 5 . - С. 27-44.
2. Какуткина Н.А., Коржавин А.А., Манжос Е.В., Рычков А.Д. Зажигание волн фильтрационного горения газа пламенем фильтрующегося газа. //Физика горения и взрыва. - 2014. - Т. 50. № 3. - С. 43-50.
3. Доброго К.В., Жданок С.А. Физика фильтрационного горения газов. Минск: Национальная Академия наук Беларуси. Институт тепло-массообмена им. Лыкова А.В., 2002.
4. Ф.С. Палесский, Р.В. Фурсенко, С.С. Минаев. Моделирование фильтрационного горения газов в цилиндрической пористой горелке с учетом радиационного теплообмена // Физика горения и взрыва. 2014. – Т. 50, №6. С. 3-10
5. Laevsky, Yu & Nosova, T.. (2021). Multidimensional computational models of gas combustion in heterogeneous porous medium. Journal of Physics: Conference Series. 2099. 012010. 10.1088/1742-6596/2099/1/012010.
6. Химия фильтрационного горения газов. С.И. Футько, С.А. Жданок – Мн.: Бел. Наука, 2004.
7. Какуткина Н.А., Коржавин А.А., Рычков А.Д. Особенности прогорания пористых огнепреградителей засыпного и канального типа. //Физика горения и взрыва. - 2009. - Т. 45. № 3. - С. 35-43.
8. Numerical Study of Thermoelectric Generation within a Reciprocal Flow Porous Media Burner. Luis Henríquez-Vargas and Pablo Donoso. Journal of Mechanics Engineering and Automation 3 (2013) 367-377.
9. Н.А. Какуткина, А.Д. Рычков. Моделирование нестационарных процессов фильтрационного горения газа // Физика горения и взрыва – 2010. Т46, №3, С. 44-51.
10. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. Справочник. М.: ФИЗМАТГИЗ., 1959.

**Численное исследование структуры пламени газовой смеси и
газокапельной взвеси при одинаковой скорости распространения пламени
в богатых режимах**

Пономарев А.А.^{1,2}, Мулляджанов Р.И.^{1,2}, Дулин В.М.^{1,2}

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1

² Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1

e-mail: aap@itp.nsc.ru

Аннотация. В данной работе численными методами выполнено исследование структуры пламен газовой ($\varphi = 1.2$) и газокапельной ($\varphi = 1.47$) взвеси этанола в воздухе при одинаковой нормальной скорости распространения фронта пламени 43 см/с. Показаны значительные отличия в структуре пламен, наблюдающиеся в концентрациях основных и промежуточных компонентов смеси, а также температуре за фронтом пламени.

Ключевые слова— ламинарное конусное пламя, газокапельное горение, этанол, метод конечных объемов, OpenFOAM.

Введение

В настоящее время в литературе имеется множество экспериментальных работ, посвященных исследованию структуры пламени при инъекции жидкого топлива. В первых работах в этой области [1–5] задокументированы доказательства влияния метода инъекции топлива на основные параметры пламени, такие как нормальная скорость распространения фронта. Варьируя полный коэффициент избытка топлива, размер и количество капель авторы наблюдали увеличение скорости распространения пламен по сравнению со скоростью горения чисто газовой смеси с аналогичным массовым расходом топлива. Например, в работе Bourgoyne и Cohen [1] описывалось увеличение скорости распространения конического пламени тетралина в условиях атмосферы с диаметром капель более 40 мкм.

В работе Hayashi [6] и др. было предложено одно из объяснений данному эффекту, суть которого заключалась в том, что горение происходит при некотором эффективном коэффициенте избытка топлива φ_{eff} . Таким образом горение происходит ближе к стехиометрии, что приводит к увеличению скорости распространения пламени. В данной работе проведено численное исследование структуры пламени газокапельной взвеси этанола в режиме с

инжекцией капле размером 14 мкм с полным коэффициентом избытка топлива $\varphi = 1.47$, а также пламени только газообразного этанола с $\varphi = 1.2$. Скорость распространения пламени в данных режимах составила 43 см/с. Также было проведено сравнение численных данных по структуре пламен указанных двух режимов.

Математическая модель

Расчет проводился в 3D постановке для конусного пламени этанола, стабилизированного на кромке сопла с профилем Витошинского. Подробное описание применяемых в расчете математических моделей тепло- и массопереноса, сеточного разрешения, геометрии сопла и параметров инжекции можно найти в предыдущей работе авторов [7].

Результаты

В режиме горения газок капельной смеси задавался расход капле и газообразного спирта 0,5 г/мин ($\varphi_l \approx 0,35$) и 1,6 г/мин ($\varphi_g \approx 1,12$), соответственно. Размер капле задавался монодисперсным распределением со значением 14 мкм. В режиме горения газовой смеси задавался массовый расход, соответствующий коэффициенту избытка топлива $\varphi = 1.2$. Скорость распространения пламени в обоих режимах составила 43 см/с.

На Рис 1 представлены поля температур. Слева - поле температуры в режиме с инжекцией капле ($\varphi = 1.47$), справа - поле температуры без инжекции ($\varphi = 1.2$).

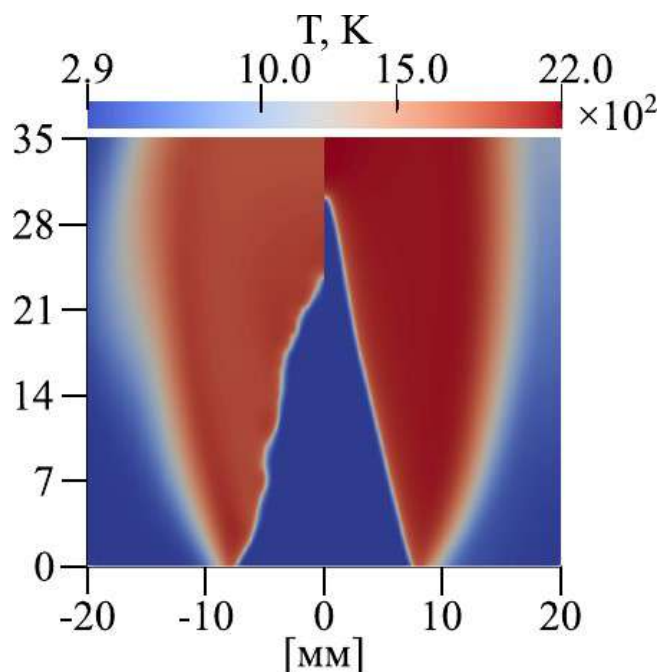


Рис. 1. Поля мгновенной температуры. Слева – режим с инжекцией капле ($\varphi = 1.47$), справа – горение газового пламени ($\varphi = 1.2$).

На Рис 2 и Рис 3 представлены профили концентраций промежуточных компонентов смеси, оказывающих наибольшее влияние на скорость распространения пламени. Несмотря на то, что нормальная скорость распространения пламени оказывается одинаковой, сама структура пламени довольно существенно отличается. Например, концентрация атомов Н в случае с инъекцией только газа ($\varphi = 1.2$) оказывается в два раза выше, чем в режиме с инъекцией газа и капель ($\varphi = 1.47$).

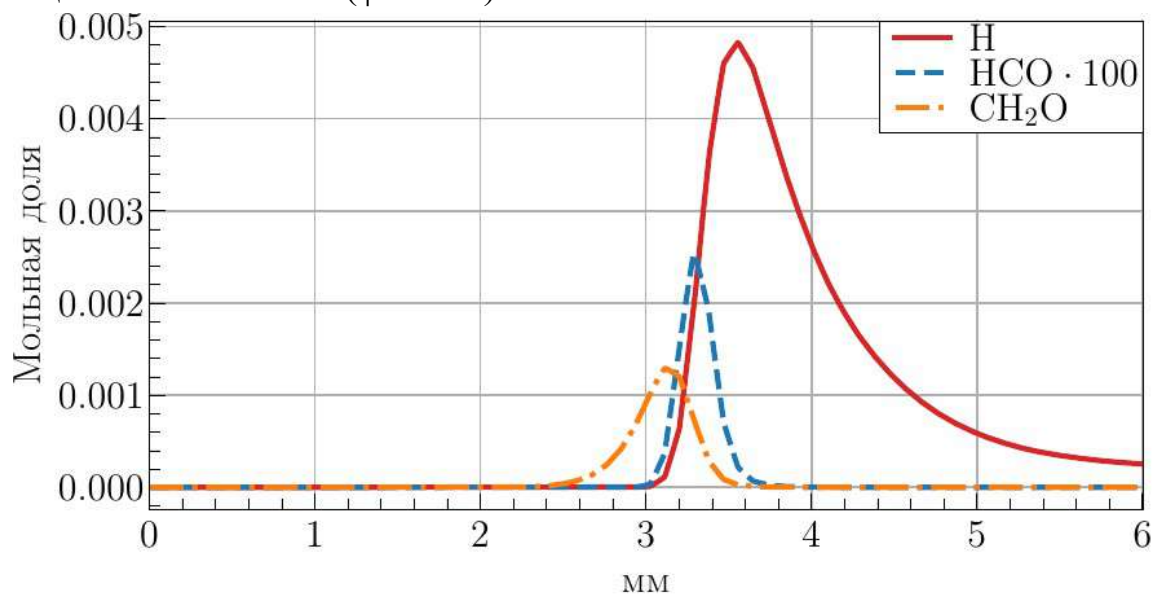


Рис. 2. Концентрация промежуточных компонентов и продуктов реакции смеси поперек фронта пламени для режима с инъекцией капель ($\varphi=1.47$).

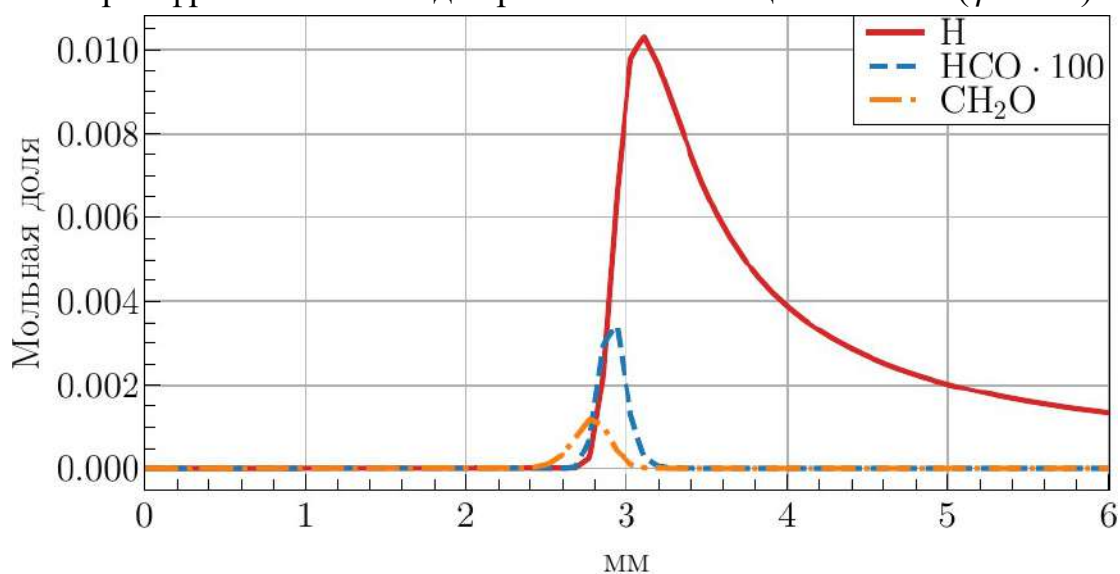


Рис. 3. Концентрация промежуточных компонентов и продуктов реакции смеси поперек фронта пламени для режима газового горения ($\varphi = 1.2$).

Также существенное отличие наблюдается в концентрациях основных компонентов и продуктов реакции, профили которых представлены на Рис 4 (инъекция капель, $\varphi = 1.47$) и 5 (газовое пламя, $\varphi = 1.2$).

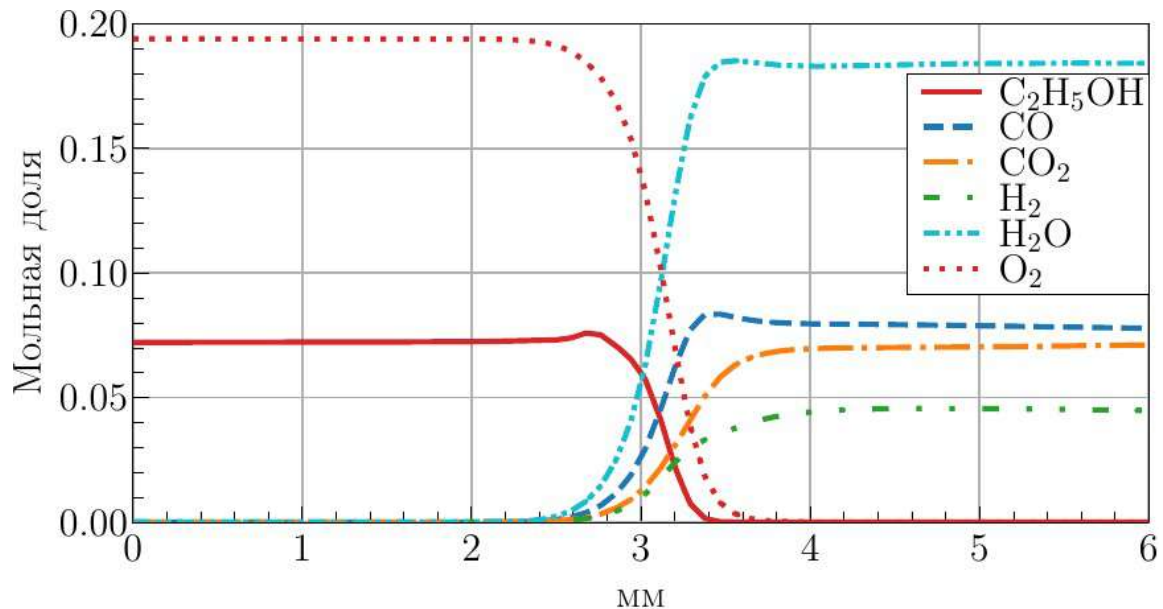


Рис. 4. Концентрация основных компонентов и продуктов реакции смеси поперек фронта пламени для режима с инъекцией капель ($\varphi = 1.47$).

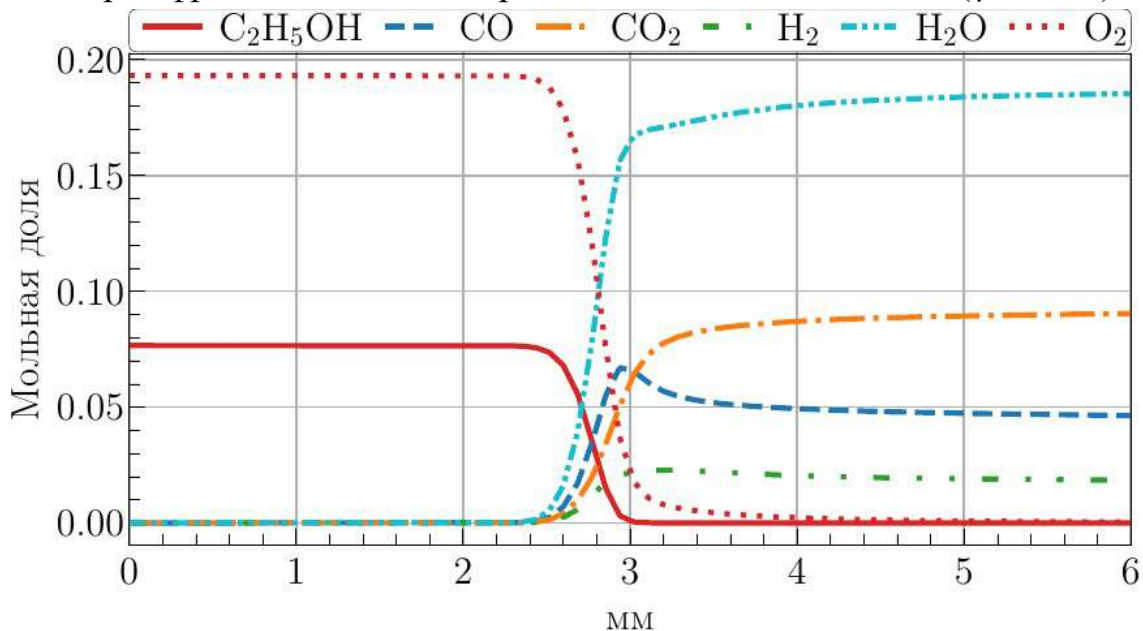


Рис. 5. Концентрация основных компонентов и продуктов реакции смеси поперек фронта пламени для режима газового горения ($\varphi = 1.2$).

Отличие объясняется различным полным массовым расходом топлива. В режиме с горением только газовой фазы концентрация CO₂ оказывается значительно выше, чем в режиме с инъекцией капель. Напротив, в режиме без инъекции капель, концентрация CO значительно ниже, чем в режиме с инъекцией. Это связано с тем, что режим только газового пламени оказывается ближе к стехиометрии. Это, в свою очередь также влияет на температуру за фронтом пламени (Рис. 6). Температура в режиме без инъекции (2000 К) также оказывается существенно выше, чем в режиме с инъекцией (2160 К).

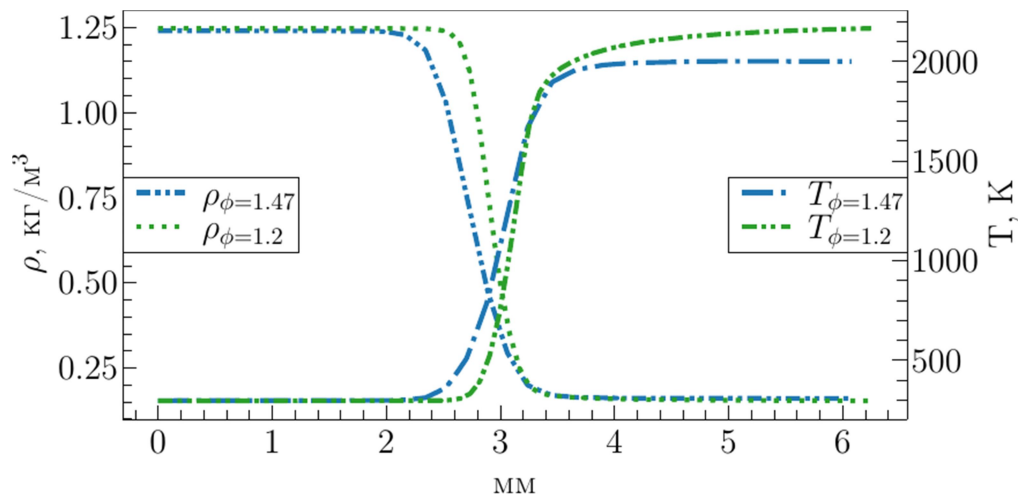


Рис. 6: Профили температуры и плотности поперек фронта пламени. Индекс $\phi = 1.2$ — пламя газовой смеси, $\phi = 1.47$ — пламя газокапельной взвеси.

Выводы

В данной работе было проведено исследование структуры пламени газовой смеси этанола с воздухом с коэффициентом избытка топлива $\phi = 1.2$ и газокапельной взвеси этанола в воздухе с полным коэффициентом избытка топлива $\phi = 1.47$ при одинаковой нормальной скорости распространения пламени, равной 43 см/с. Результаты расчетов показывают, что, несмотря на совпадение скорости распространения в обоих режимах одинаковые, структура пламен существенно отличается и в концентрации основных компонентов и продуктов смеси, и в концентрации промежуточных компонентов, и в температуре за фронтом пламени. Таким образом, ставится под сомнение идея описания режимов горения газокапельных смесей с помощью термина ϕ_{eff} , так как при совпадении скорости распространения, остальные параметры пламен могут существенно отличаться.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке РФФ (грант No 22-19-00803). Использование инфраструктуры предоставлено в рамках государственного задания ИТ СО РАН.

Литература

1. Burgoyne J. H., Cohen L. The effect of drop size on flame propagation in liquid aerosols //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1954. – Т. 225. – №. 1162. – С. 375-392.
2. Browning J. A., Tyler T. L., Krall W. G. Effect of particle size on combustion of uniform suspensions //Industrial & Engineering Chemistry. – 1957. – Т. 49. – №. 1. – С. 142-147.

3. Ballal D. R., Lefebvre A. H. Flame propagation in heterogeneous mixtures of fuel droplets, fuel vapor and air //Symposium (International) on combustion. – Elsevier, 1981. – T. 18. – №. 1. – C. 321-328.
4. Polymeropoulos C. E., Das S. The effect of droplet size on the burning velocity of kerosene-air sprays //Combustion and Flame. – 1975. – T. 25. – C. 247-257.
5. Myers G. D., Lefebvre A. H. Flame propagation in heterogeneous mixtures of fuel drops and air //Combustion and Flame. – 1986. – T. 66. – №. 2. – C. 193-210.
6. Hayashi S., Kumagai S., Sakai T. Propagation velocity and structure of flames in droplet-vapor-air mixtures //Combustion Science and Technology. – 1977. – T. 15. – №. 5-6. – C. 169-177.
7. Numerical Study of Ethanol Suspension Combustion in Air / Ponomarev A., Sharaborin D., Khrebtov M. Y., Mullyadzhhanov R., and Dulin V. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2023. — Vol. 59, no. 2. — P. 129–136.

Development of a Genetic Algorithm Tool for the Optimization of Chemical Kinetic Model for the Methanol Oxidation

Hongxin Wang¹, Guanyu Wang¹, Oskar Haidn¹, Nadezda Slavinskaya²
Mehdi Abbasi³

¹ Technical University of Munich

Boltzmannstraße 15, 85748 Garching bei München, Germany

²Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit GmbH

Boltzmannstraße 14, 85748 Garching bei München, Germany

³University of Tehran, College of Engineering

Mechanical Eng. Department, Caspian International Campus

Corresponding author: Hongxin Wang

E-mail address: hongxin.wang@tum.de

ABSTRACT

This work presents an automatic optimization tool using a genetic algorithm for the chemical kinetic model of methanol (CH₃OH) oxidation. 54 parameters of 40 important reactions and selected species of the reaction model have been optimized. Ignition delay times measured in shock tubes and concentration profiles measured in plug flow reactors were used for the model validation. Homogeneous modeling of the methanol oxidation was conducted with the open-source tool Cantera.

1. Introduction

Methanol has historically been considered a potential replacement for traditional oil-based fuels and is currently a highly promising clean fuel as a bio-based alternative. In recent years, it becomes one of the most attractive topic for the studies of chemical kinetic models. With continuously improved measurement accuracy, a large amount of combustion experimental data has been published in the past decades.

The genetic algorithm (GA) is a population-based algorithm inspired by biological evolution and aims to minimize an objective function to obtain the best resulting population (solution) [1]. The analogy to biology is kept in the terminology of GA: a subset of all the possible (encoded) solutions is a population. A chromosome is one such solution to the given problem encoded as a string of different types. One element position of a chromosome is a gene. After the randomly initialized population of candidate solutions and implementation of the objective function, the population undergoes an evolutionary process in the space of solutions. The procedures, or GA operators, which define the problem-oriented evolution process are selection, crossover, and mutation. Currently, there are a wide variety of numerical realizations of these operators. Selection defines the choice of the “parents” and rules for the construction of the next generation, i.e., the selection of candidates for the new population. The crossover operator defines rules for the “children” production, i.e., type of the information change between parents. The mutation operator ensures the diversity of the population.

GA has been proven to be effective for handling non-linear optimization problems in multi-dimensional search spaces and has been widely used for optimizing chemical kinetic models [2]. In this work, a detailed chemical kinetic model for CH₃OH oxidation was developed and optimized using GA within the following framework:

- (1) Experimental data of ignition delay times and concentration profiles with uncertainty quantification for the oxidation of CH₃OH;
- (2) The detailed chemical kinetic model for CH₃OH pyrolysis and oxidation developed based on the authors' previous work [3] with the newest update [4-7];
- (3) The literature review and uncertainty analysis of the reaction rate constants (RRCs) involved in the CH₃OH oxidation;
- (4) Monte Carlo simulations and the polynomial regression for construction of the high-dimensional response function;
- (5) GA algorithm and statistical analysis of the correlated parameters.

2. Experimental data and simulation

The published experimental results of the ignition delay times (IDTs) [8-11] and concentration profiles measured in the jet-stirred reactor (JSR) [12] and the plug flow reactors (PFR) [13] were collected and applied to the optimization in this work. The experimental targets were collected with their uncertainties, u , determined following the data sources, or evaluation.

In the shock tube experiment [8], after the incident shock wave reaching the end of the driven section, the shock wave is reflected from the wall and propagates back towards the driver section, stagnating and

further compressing and heating the test gas to the pre-ignition temperature (T_5) and pressure (p_5). The ideal model assumes that a homogeneous uniform zone of test gas can be produced behind the shock wave, which can be treated as a 0-dimensional (perfectly homogeneous) adiabatic, isochoric, or isobaric uniform reactor with constant internal energy or enthalpy, without any hydrodynamic processes, so that the IDT would be controlled only by chemistry. In this study, the solver of 'Ideal-Gas-Reactor' of Cantera [14] was applied to the simulation of IDTs measured in shock tubes. The gas content is modeled as a mixture of ideal gas, and the reactor is simplified as a constant volume reactor, which has no mass and heat transfer with the environment.

Table 1 Collected experimental data of ignition delay times and concentration profiles for the CH₃OH oxidation.

Shock tube	T_5 / K	p_5 / atm
Noorani2010 [1]	1075 - 1763	2 - 12
Burke2016 [2]	900 - 1425	1.96 - 50.95
Pinzon2019 [3]	940 - 1540	1.3 - 13.4
li2021 [4]	1210 - 1540	2.47
Jet-stirred reactor	T / K	p / atm
Dayma2007 [5]	720 - 1050	10
Plug flow reactor	T / K	p / atm
Aranda2013 [6]	600 - 900	20 - 100

In the PSR experiment [12], perfect mixing (homogeneity) is achieved inside the control volume and the process in this volume is controlled by chemical reaction rates but not mixing processes. The temperature in the PSR is monitored by thermocouples and the heater is controlled to achieve a constant temperature condition in the reaction zone. In the PFR experiment [13], the reactions take place in a tubular reactor with electric resistance heating tapes. The reactor temperature is monitored by thermocouples and the heating tape is controlled to achieve a nearly constant temperature condition in the reaction zone. In this study, the solver of 'Ideal-Gas-Const-Pressure-Reactor' of Cantera [14] was applied to the simulation of concentration profiles measured in the PSR and PFR. The temperature and pressure are kept as constants and the concentration profiles within the residence time are simulated.

3. Reaction parameter and uncertainty analysis

The statistical method of nonlinear regression established in the authors' previous works [4, 5] has been applied to calculate the uncertainties of the Arrhenius expression parameters $\log_{10}(A)$, n , and E_a :

$$k(T) = 10^{\log_{10}(A)} T^n \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) \quad (1)$$

The lower and upper uncertainty boundaries of the RRC can be calculated:

$$k_{\text{low}}(T) = 10^{\log_{10}(A) - \sigma(\log_{10}(A))} T^{n - \sigma(n)} e^{-\frac{E_a + \sigma(E_a)}{T}} \quad (2)$$

$$k_{\text{up}}(T) = 10^{\log_{10}(A) + \sigma(\log_{10}(A))} T^{n + \sigma(n)} e^{-\frac{E_a - \sigma(E_a)}{T}} \quad (3)$$

where $\sigma(\log_{10}(A))$, $\sigma(n)$, and $\sigma(E_a)$ are the standard deviations of $\log_{10}(A)$, n , and E_a determined by the covariation matrix of an applied statistical method of nonlinear regression. The uncertainty factor for the RRC is defined as follows:

$$f(T) = \log_{10}\left(\frac{k_{\text{up}}(T)}{k_0(T)}\right) = \log_{10}\left(\frac{k_0(T)}{k_{\text{low}}(T)}\right) \quad (4)$$

The RRCs recommended by references for the reaction of CH₃OH and OH are shown in Figure 1. The uncertainty bounds are calculated based on the statistical analysis and presented by the dashed lines. The initial model was developed based on the fitted RRCs, as shown by the solid black line in Figure 1.

In the optimization work, the RRCs of the key reactions are limited within the evaluated uncertainty bounds. The RRC parameters are normalized to space [0, 1] as follow:

$$x_i = \frac{f_{l,i} + \log_{10}(A_i) - \log_{10}(A_{0,i})}{f_{l,i} + f_{u,i}}, \quad \log_{10}(A_i) \in [\log_{10}(A_{0,i}) - f_{l,i}, \log_{10}(A_{0,i}) + f_{u,i}] \quad (5)$$

in which $\log_{10}(A_{0,i})$ is the fitted average value and $f_{l,i}$ and $f_{u,i}$ ($f_{l,i} = f_{u,i}$) are the lower and upper bounds, Eq. (4).

RRC parameters of 40 important channels were selected for the optimization of CH₃OH oxidation model. The reduced uncertainty bounds for the RRCs of the H₂, syngas, and CH₄ sub-models in our

previous works are inherited as the initial bounds in this study. The RRCs for the reactions of C₁ species recommended by experimental measurements, theoretical calculations, and the review works of Baulch et al. [7] were collected with specific temperature ranges. The uncertainty bounds for the third body factors of N₂ and Ar are set as [1.25, 2] and [0.5, 0.8] respectively following the collected recommended RRCs and the review work of Baulch et al. [7].

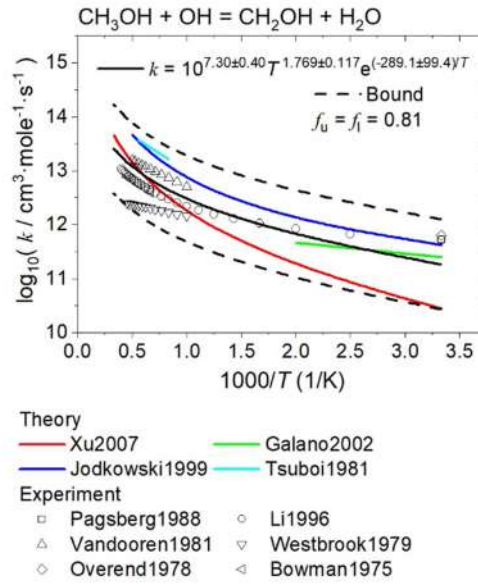


Figure 1. The recommended reaction rate constants and the calculated uncertainty parameters for the reaction of CH₃OH and OH.

4. Definition of the discrepancy measure

To evaluate the predictive ability of a model depending on \mathbf{X} , the discrepancy measure is defined as:

$$\Psi = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \Psi_{ij}^{\text{mod}} \quad (6)$$

in which M is the number of the experimental data series and N_i is the point number in the i^{th} data series. The Ψ_{ij}^{mod} for the j^{th} target in the i^{th} data series is defined as follows:

$$\Psi_{ij}^{\text{mod}} = \left(\frac{y_{ij}^{\text{mod}} - y_{ij}^{\text{exp}}}{u(y_{ij}^{\text{exp}})} \right)^2 \quad (7)$$

where y_{ij}^{exp} is the experimentally measured data and y_{ij}^{mod} is the modeling result. The experimental uncertainty, $u(y_{ij}^{\text{exp}})$, is adopted from the reference or evaluated based on the uncertainty analysis of experiments. The predictive ability of a model depending on \mathbf{X} can be evaluated by $\Psi(\mathbf{X})$. The main aim of this study is to obtain the chemical kinetic model with low Ψ by reducing the uncertainties of the RRC parameters.

5. Genetic Algorithm

The method of GA is applied to search combinations of RRC parameters for the development of low- Ψ models. The flow chart of the GA optimization is presented in Figure 2. A population with chromosomes \mathbf{X} , Eq. (5), presents the chemical kinetic model based on \mathbf{X} . At the beginning of the optimization, the population is randomly initialized with chromosomes of $(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_{Np})$, where Np is the size of the population. The discrepancy measure, $\Psi(\mathbf{X})$, is defined as the fitness function. Np groups including Ns ($Ns = 3$ in this study) number of chromosomes are created by random selection of the initial population and the chromosomes with lowest $\Psi(\mathbf{X})$ in each groups are identified by the tournament selection [8]. In this way, the chromosomes compete with each other in groups and the high- Ψ chromosomes are eliminated, resulting in the population of fittest $(\mathbf{X}'_1, \mathbf{X}'_2, \dots, \mathbf{X}'_{Np})$.

The structure of the developed python code of the GA optimization tool and the Cantera solver is presented in Figure 2. The kinetic model for CH₃OH oxidation is initialized based on the model developed in the previous works at Technical University of Munich (TUM) and the uncertainty analysis for the key reactions in CH₃OH oxidation, as shown by the interaction part in Figure 2. The generated population of the kinetic model and the collected experimental data are solved with the Cantera and the discrepancy measures

are calculated for the IDTs and concentration profiles, as shown by the Cantera part in Figure 2. In this way, the input-output characteristics of the reaction rate parameters and discrepancy measure in the CH₃OH oxidation simulation system can be developed. Then the ranking, selection, crossover, and mutation are carried out to generate the new population of the kinetic model, as shown by the genetic algorithm part in Figure 2, until the optimized model is obtained.

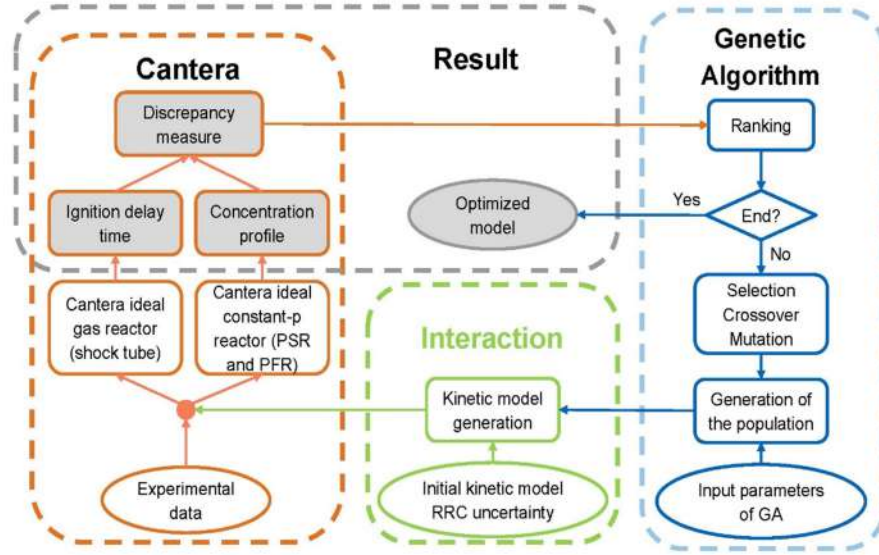


Figure 2 Strategy and data flow of the optimization in this study.

The selected fittest population is employed to create the new generation by crossover and mutation. The decimal parameters $X'_i (x'_{i,1}, x'_{i,2}, \dots, x'_{i,n})$ of the fittest chromosomes are represented as binary genes, as shown in. Double crossover points are randomly determined for pairs from the population, and the chromosomes between the points are swapped. After the crossover, mutation is operated on the randomly selected locus of the chromosomes, the number of which depends on the mutation probability:

$$P_m = \frac{N_m}{N_G} \quad (8)$$

where N_m is the number of mutated genes and N_G is the total number of genes. Finally, the population of offspring ($X''_1, X''_2, \dots, X''_{N_p}$) are produced.

The discrepancy measure of the offspring, $\Psi(X'')$, are calculated and the chromosome with the lowest Ψ is determined as the best one of this iteration, X^{best} . The population is updated by the offspring and produce the next generation by selection, crossover, and mutation until the max iteration (100 in this study) is achieved or the $\Psi(X^{\text{gl0}})$ stabilizes after 10 iterations.

6. Optimization results

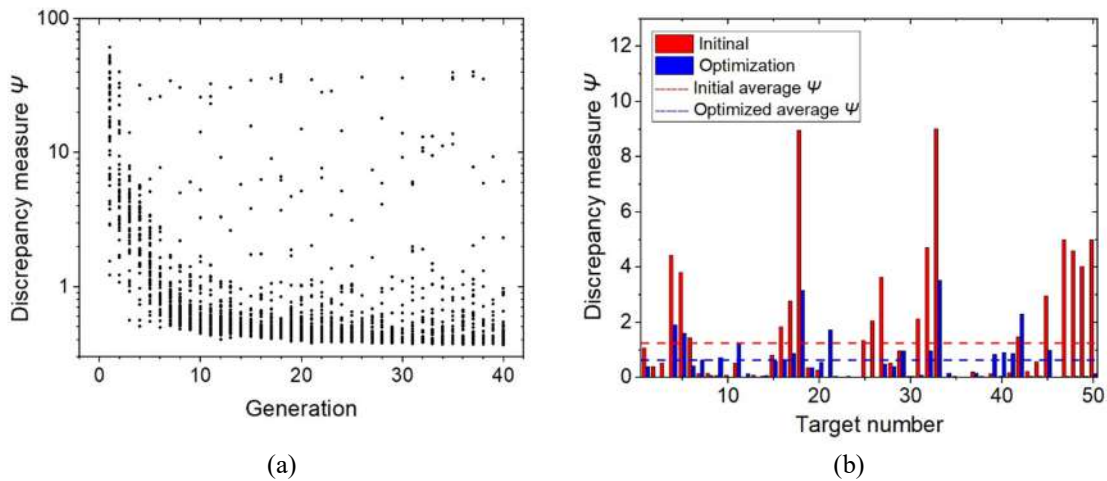


Figure 3. (a) History of discrepancy measure of all the chromosomes in each generation. (b) Comparison of the discrepancy measure of the initial and optimized models.

The training set of the optimization includes 13 conditions for IDTs and 5 conditions for concentration profiles in PFR. The temperature range for the ignition delay times is from 988 to 1608 K and the pressure range is from 1.3 to 50 atm. The experiments of PFRs focus on lower temperatures (800 - 1070 K) and higher pressures (10 - 100 atm).

The mutation can maintain the diversity of population by introducing randomness. The history of the Ψ are presented in Figure 3a. The discrepancy measures decrease sharply within the initial 10 generation and the lowest discrepancy measure gradually stabilizes after the 20th generation. However, not all the mutations are beneficial, as shown by the high- Ψ points after the 10th generation in Figure 3a.

The discrepancy measures of 50 targets calculated with the initial and optimized models are compared, as shown in Figure 3b. The red bars show the simulation results with the initial model, and the blue bars represent the optimized results. The average discrepancy measures are indicated by the dashed lines. By applying the algorithm of GA, the discrepancy measure was largely reduced and the prediction ability of the model was improved.

7. Ignition delay time

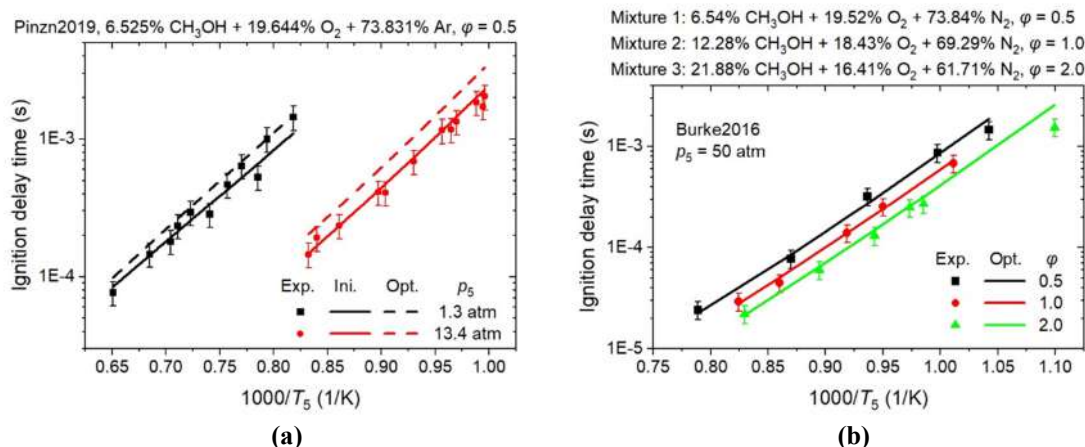


Figure 4. Comparison of the measured ignition delay times (a) Pinzon2019 [3] (b) Burke2016 [2] with the initial (Ini.) and the optimized results (Opt.).

The IDTs of Pinzon et al. [3] and the results simulated with the initial and the optimized models are compared, as shown in Figure 4a. The dashed lines show the results of the initial model, which overpredict the IDTs of the CH₃OH/O₂/Ar mixture. With the optimized model, the discrepancy measure of the model was reduced, and lower IDTs were predicted. The results of the optimized model show good agreement with the IDTs at both low (1.3 atm) and high (13.4 atm) pressures.

The IDTs of CH₃OH/O₂/N₂ mixtures at 50 atm measured by Burke et al. [2] are illustrated in Figure 4b. The IDTs of mixtures with variable equivalence ratios (ϕ) are presented in different colours. The optimized model can precisely predict the IDTs of the 3 groups.

8. Jet stirred reactor and plug flow reactor

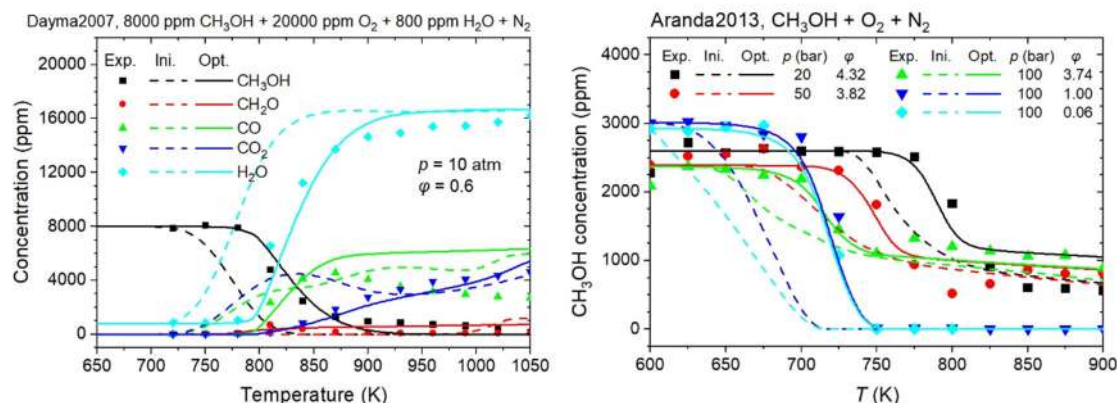


Figure 5. Comparison of the JSR experimental results (a) Dayma2007 [5] (b) Aranda2013 [6] with the initial (Ini.) and the optimized results (Opt.).

Dayma et al. [5] measured the concentration profiles of the reactants, productions, and the intermediate of CH₃OH oxidation in the JSR. The experiment operated at 10 atm over the temperature range of 700 - 1100 K. The symbols in Figure 5a present the concentration profiles of CH₃OH, CH₂O, CO, CO₂, and H₂O measured in the JSR with the residence time of 1000 ms. As the reactant temperature increases, the oxidation of the CH₃OH/O₂/N₂ mixture starts around 780 K, however, the initial model predicts a lower ignition temperature of the mixture around 725 K, as shown by the dashed lines in Figure 5a. In the optimization work, the concentration profiles of the mixtures at the end of reaction time (residence time) were compared with the measured data, and the RRCs of the model were optimized for lower discrepancy measure. As shown by the solid lines in Figure 5a, the optimized model can accurately predict the ignition temperature of the mixture and the concentration profiles within the unstable state (800 - 900 K).

Aranda et al. [6] measured the the concentration profiles of CH₃OH, O₂, CO, and CO₂ measured in the PSR with residence times depending on the reaction temperature and pressure. In the experiment, fuel-rich conditions were conducted at pressures of 20, 50 and 100 bar. The mixtures of stoichiometric ratio and fuel-lean conditions were investigated at 100 bar. As shown by the concentration profiles of CH₃OH in Figure 5b, by the GA optimization of the initial model, the optimized results show good agreement with the data measured at variable pressure and different equivalence ratios.

9. Conclusions

This work focuses on the development of an optimization tool based on genetic algorithm and the open-source software Cantera for the chemical kinetic model. The chemical kinetic model of 72 species and 610 reactions developed at Technical University of Munich has been optimized for the CH₃OH oxidation. Uncertainty analysis and modification have been carried out for 54 parameters including reaction rate constants and third body efficiencies for 40 key reactions.

Experimental data of ignition delay times measured in shock tubes and concentration profiles measured in jet-stirred reactor and plug flow reactor were collected for the model validation. The 0-dimensional reactor models of 'Ideal Gas Reactor' and 'Constant Pressure Ideal Gas Reactor' were used for the simulations of ignition delay times and concentration profiles.

54 reaction rate constant parameters of the initial model are modified by the genetic algorithm. The prediction ability of the model has been improved for the simulation of ignition delay times and concentration profiles of CH₃OH oxidation. The developed genetic algorithm tool and optimization strategy was proved to be useful and efficient for the optimization of the detailed chemical kinetic models.

References

- [1] K.E. Noorani, B. Akih-Kumgeh, J.M. Bergthorson, Comparative high temperature shock tube ignition of C1– C4 primary alcohols, *Energy & fuels* 24 (2010) 5834-5843.
- [2] U. Burke, W.K. Metcalfe, S.M. Burke, K.A. Heufer, P. Dagaut, H.J. Curran, A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation, *Combustion and Flame* 165 (2016) 125-136.
- [3] L. Pinzón, O. Mathieu, C. Mulvihill, I. Schoegl, E. Petersen, Ignition delay time and H₂O measurements during methanol oxidation behind reflected shock waves, *Combustion and Flame* 203 (2019) 143-156.
- [4] L. Li, M. Hu, W. Qu, Z. Gong, L. Feng, Shock tube and kinetic study on auto-ignition characteristics of methanol/n-heptane mixtures at high temperature, *Energy* 233 (2021) 121152.
- [5] G. Dayma, K.H. Ali, P. Dagaut, Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 411-418.
- [6] V. Aranda, J. Christensen, M.U. Alzueta, P. Glarborg, S. Gersen, Y. Gao, P. Marshall, Experimental and kinetic modeling study of methanol ignition and oxidation at high pressure, *International Journal of Chemical Kinetics* 45 (2013) 283-294.
- [7] D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos, R.A. Cox, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R.W. Walker, J. Warnatz, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 34 (2005) 757-1397.
- [8] B.L. Miller, D.E. Goldberg, Genetic algorithms, tournament selection, and the effects of noise, *Complex Systems* 9 (1995) 193-212.

Экспериментальное исследование влияния слабого постоянного электрического поля на распределение температуры в пламени Бунзена

Роман В. Толстогузов¹, Кирилл Д. Лавронов^{1,2}, Дмитрий К. Шарборин¹,
Владимир М. Дулин¹

1. Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1

2. Новосибирский государственный университет, 630090, Россия,
Новосибирск, ул. Пирогова, 1

e-mail: enot.roman@gmail.com

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментального исследования влияния слабого постоянного электрического поля на распределение температуры в ламинарном пламени Бунзена. С помощью метода плоскостной лазерно-индуцированной флуоресценции получено поле температуры в пламени предварительно перемешанных бедных метано- и пропано-воздушных смесей в условиях наличия внешнего электрического поля и в его отсутствие. Результаты визуализации и оценки поля температуры свидетельствуют о том, что наличие электрического поля приводит к изменению формы фронта пламени и его отклонению к катоду, но не приводит к существенным изменениям в распределении температуры в исследуемом пламени.

Ключевые слова: пламя, управление горением, электрическое поле, оптические методы, ЛИФ, поле температуры.

1. Введение

Обеспечение стабилизации пламени в горелочных устройствах является актуальной задачей, решаемой, как правило, с организацией локальных зон рециркуляции (или застойных зон). Однако в таких условиях может возникать локальный перегрев элементов горелочного устройства. Также возникновение больших зон рециркуляции приводит к повышенным гидравлическим потерям в тракте горелочного устройства. Более того, при сжигании смесей со значительным избытком воздуха, являющимся в настоящее время основной технологией снижения вредных выбросов (NO_x, сажи) в камерах сгорания, следует избегать больших зон рециркуляции, где продукты горения имеют большое время пребывания. Поэтому актуальной

задачей является развитие альтернативных методов стабилизации пламени в камерах сгорания. Такие методы стабилизации пламени в горелочных устройствах, и в общем, методы управления процессами горения в технических приложениях, реализуются на основе применения различных типов внешнего воздействия, например акустических волн, магнитных и электрических полей. Влияние внешних электрических полей на область горения было отмечено еще в 20-30-х годах прошлого века [1–3], что послужило возникновению исследовательского интереса к причинам этого влияния на горение и методам управления пламенем с помощью использования внешних электрических полей. В частности, организация горения в электрическом поле может быть использована для повышения устойчивости пламени [4, 5].

Выделяют различные физические и химические механизмы влияния электрического поля на пламя [6]. При наложении электрического поля большой напряженности с малой силой тока при атмосферном давлении (значение напряженности больше либо близко к тлеющему разряду, более ≈ 1500 кВ/м) электрический ток протекает непосредственно через пламя, которое имеет конечное сопротивление. В результате можно ожидать увеличение температуры пламени за счет сопротивления току, а также увеличение скорости горения. Достаточно сильные электрические поля (от 150 кВ/м до 1500 кВ/м при атмосферном давлении) влияют на кинетику химического реагирования, ускоряя электроны до энергий, способных возбуждать, диссоциировать или ионизировать нейтральные частицы при столкновении [5]. Поля, которые слишком слабы, чтобы непосредственно влиять на горение (до 150 кВ/м при атмосферном давлении), могут вызывать значительные гидродинамические потоки — так называемый ионный ветер [7] — за счет передачи импульса от ускоренных заряженных частиц (ионов) нейтральному газу [8].

Если в большинстве работ авторы сходятся во мнении, что электрическое поле значительно влияет на скорость распространения пламени, то данных об изменении распределения температуры в литературе практически отсутствуют. Важным фактором является способ наложения электрического поля на область горения. Например, для организации однородного электрического поля вдоль потока газов используют плоский электрод, расположенный над пламенем, с возможностью подачи напряжения на горелку. Для наложения поперечного электрического поля используют два плоских параллельных электрода с разноименными зарядами, расположенные вдоль потока, тем самым образуя конденсатор [9]. При исследовании влияния собственного поля пламени на однородность

внешнего электрического поля, создаваемого электродами в различных конфигурациях, был сделан вывод о том, что параллельные пластины создают наиболее однородное поле в области горения [10]. Полярность подключения электродов влияет на направление движения ионов (в случае низких напряжений), тем самым растягивая, сжимая или отклоняя пламя в сторону катода, что позволяет стабилизировать или, наоборот, способствует уносу/погасанию пламени.

Например, при наложении продольного электрического поля происходят изменения в высоте и форме пламени этанола [11]. При увеличении напряжения на катоде наблюдается сужение поверхности химических реакций, что приводит к уменьшению размера пламени и приданию ему сферической, округлой формы. Аналогично исследовано влияние направления силовых линий продольного внешнего электрического поля на устойчивость горения пламени. Было обнаружено, что условия стабильности формы фронта пламени зависят не от направления силовых линий, а от значения напряженности электрического поля [12, 13]. При наложении электрического поля до 300 кВ/см, независимо от направления силовых линий, фронт пламени приобретает устойчивую форму, увеличивается его светимость. Однако, с дальнейшим повышением напряженности электрического поля возникают мерцания, связанные с деформацией фронта пламени. Кроме того, в работе [14] отмечается, что электрическое поле оказывает сильное влияние на образование и эмиссию сажи. Под действием постоянного продольного поля ламинарное диффузионное пламя этилена становится радиально шире и короче, объемная доля сажи уменьшается, а диаметр частиц несколько увеличивается. При размещении ламинарного пламени в однородном поперечном поле также наблюдается деформация фронта пламени. На основе этого наблюдения были сделаны выводы о том, что влияние электрического поля локализовано в зоне протекания химических реакций [15]. В обзорной статье [16] было установлено, что основным эффектом при горении в электрическом поле являются электрохимические реакции во фронте пламени, которые способствуют повышению пределов стабильного горения и скорости фронта пламени. Также было установлено, что электрическое поле постоянного напряжения оказывает меньшее влияние на горение, по сравнению с электрическим полем переменного напряжения.

В работах [17-19] представлены результаты исследования влияния постоянного и переменного электрического поля на область горения ламинарного пламени с целью уточнения модели ионного ветра, где представлены основные химические реакции, происходящие в процессе

химионизации во фронте пламени с учетом концентрации образовавшихся ионов, оказывающих наибольшее влияние на деформацию фронта пламени. В других работах [20, 21] изучались механизмы стабилизации осесимметричных пламен предварительно-перемешанных смесей под действием переменного поля в диапазоне частот 60-1000 Гц. В исследованиях сделан вывод, что скорость межмолекулярных столкновений между ускоренными полем ионами и нейтральными ионами является фактором, ограничивающим время развития ионного ветра. Таким образом, был обнаружен режим частотного перехода в районе 40-50 Гц, при котором частоты выше данных значений будут менять полярность на электродах прежде, чем влияние ионного ветра станет значительным.

В ряде работ, посвященных исследованию влияния электрического поля на пламя, используются современные оптические методы измерений, такие как метод анемометрии по изображениям частиц (англ.: Particle Image Velocimetry, PIV), метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) [11–19] и другие. С использованием метода PIV разными научными группами были получены поля скорости в пламенах и в отдельных областях горения, что позволило сделать выводы об изменении скорости и направлении движения участков пламени при наличии внешнего электрического поля. Однако применение метода ЛИФ ограничено лишь данными измерений поля температуры в пламени в конфигурациях без использования электрического поля [22, 23] и данными измерений сигнала флуоресценции отдельных молекул при наличии внешнего электрического поля (ОН, NO и др.) [12]. Таким образом, исследования области горения во внешнем электрическом поле с использованием данных оптических методов и, в частности, получение количественной оценки изменения поля температуры под действием электрического поля, практически отсутствуют в литературе и являются актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в экспериментальном исследовании влияния постоянного электрического поля на ламинарное пламя предварительно перемешанной смеси в форме конуса. Акцент в работе сделан на количественной оценке распределения температуры без наложения электрического поля и при его наличии.

2. Экспериментальная установка

Экспериментальный стенд включал в себя осесимметричное профилированное сопло (с внутренним диаметром $d = 15$ мм), часть которого была выполнена из диэлектрического материала (капролон) для гальванической развязки сопло-земля. Электрическое поле было

организовано двумя параллельными металлическими пластинами, установленными вблизи сопла таким образом, чтобы линии напряженности электрического поля были перпендикулярно направлены оси симметрии сопла, вдоль которой истекает поток газа. Площадь пластин (120x120 мм) была достаточной для организации однородной напряженности во всем объеме конуса пламени. Расстояние между пластинами (D) могло варьироваться от 40 мм до 70 мм. При помощи высоковольтного источника питания на пластины-электроды подавалось напряжение $U = 2.5$ кВ, что соответствует напряженности электрического поля $E = 62.5$ кВ/м (при расстоянии 40 мм между электродами) в приближении плоского конденсатора. В сопло через трубу-смеситель длиной 70 см производилась подача предварительно-перемешанной смеси горючего газа (метана или пропана) и воздуха. Число Рейнольдса для всех измерений составляло $Re = 1000$ и определялось по среднерасходной скорости и вязкости воздуха при комнатной температуре. Коэффициент избытка топлива (Φ) для метана был равен $\Phi = 0.95$ и $\Phi = 0.85$ для пропана. Контроль расходов компонентов смеси регулировался массовыми расходомерами Bronkhorst El-Flow.

Используемый в работе метод для оценки температуры за фронтом пламени «Two-line» ОН ПЛИФ основан на регистрации интенсивностей сигналов флуоресценции молекул ОН, полученных при возбуждении двумя вспышками лазера, с длинами волн, соответствующих переходам $Q_1(5)$ и $Q_1(14)$, в одно возбуждённое электронное состояние. Отношение интенсивности сигналов флуоресценции (I_1, I_2) соотносится с температурой (Т) в соответствии с населенностью энергетических уровней по распределению Больцмана [24]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{B_1 I_{\text{LASER}_1} (2J_1 + 1)}{B_2 I_{\text{LASER}_2} (2J_2 + 1)} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (1)$$

В уравнении (1) I_1 и I_2 – сигналы флуоресценции при возбуждении первого и второго переходов, I_{LASER} – энергия лазерного импульса, B – коэффициент поглощения Эйнштейна основного состояния, $(2J+1)$ – вырождение уровня, где J – вращательное квантовое число, E – энергия уровней, из которых происходит возбуждение, k – постоянная Больцмана, T – температура. Значения энергии уровней в основном состоянии E_1 и E_2 были взяты из работы [25].

В качестве источника излучения при реализации метода плоскостной лазерно-индуцированной флуоресценции использовалась система из импульсного лазера накачки Nd:YAG QuantaRay (532 нм) и перестраиваемого импульсного лазера на красителе Sirah Precision Scan, с

помощью которой производилось возбуждение флуоресценции молекул ОН на длине волны переходов $Q_1(5)$ и $Q_1(14)$ (282.66 нм и 286.37 нм, соответственно) полосы (1–0) электронной системы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Согласно результатам работы [26], используемая в эксперименте пара линий возбуждения обладает наибольшей чувствительностью к температуре, имеет хорошее соответствие с теоретической зависимостью в диапазоне 1200-2100 К и с измерениями на основе спонтанного комбинационного рассеяния [27]. С помощью коллимирующей оптики LaVision лазерный луч, выходящий из лазера на красителе, разворачивался в коллимированный лазерный «нож» и освещал центральное сечение потока, проходя сквозь отверстия в пластинах-электродах. Энергия каждого лазерного импульса составляла 10 мДж до коллимирующей оптики. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

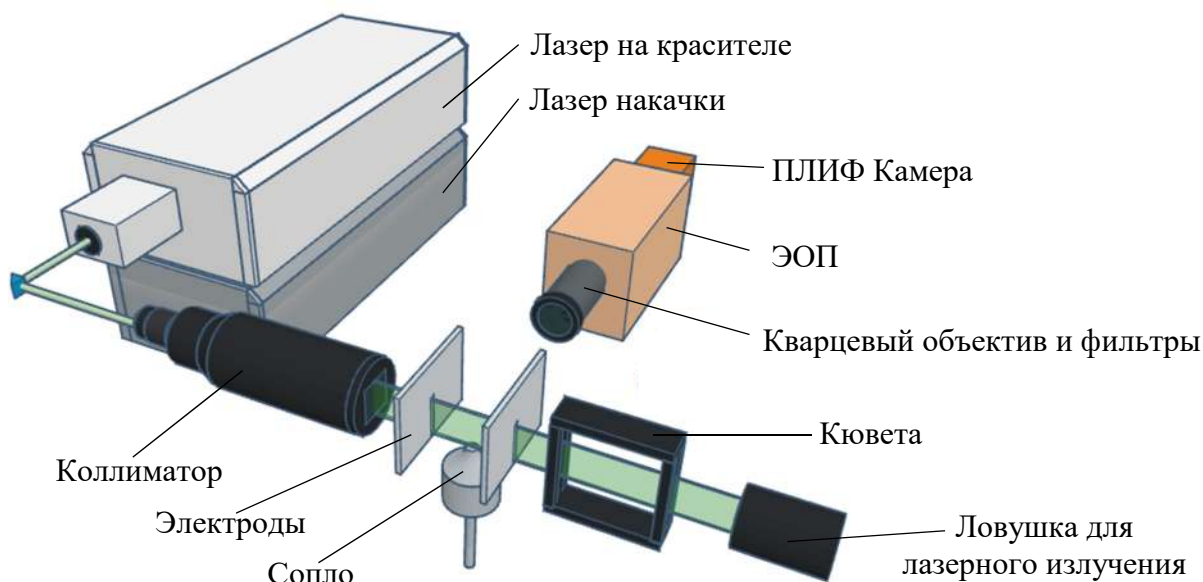


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

Регистрация сигнала флуоресценции линий колебательных переходов (1–1) и (0–0) (в диапазоне 300-320 нм) производилась с помощью интенсифицированной КМОП камеры LaVision Imager sCMOS. Камера была оснащена электронно-оптическим усилителем (LaVision IRO), кварцевым объективом, способном пропускать излучение в ультрафиолетовом диапазоне, и полосовым оптическим фильтром (310 ± 10 нм), позволяющим исключить влияние излучения на длине волны лазера и выделить необходимый диапазон длин волн в спектре флуоресценции радикала ОН. Регистрация сигнала флуоресценции молекул ОН для каждой линии возбуждения ($Q_1(5)$ и $Q_1(14)$) производилась по отдельности. Далее полученные сигналы были поделены друг на друга для определения температуры, как описано выше. КМОП камера также была использована для

учета неравномерности распределения энергии в лазерном ноже, регистрируя сигнал флуоресценции в кварцевой прямоугольной прозрачной кювете, наполненной раствором родамина 6G. Регистрация распределения сигнала флуоресценции в лазерном «ноже» внутри кюветы производилась после съемки каждого исследуемого режима горения (500 кадров) путем перемещением координатным механизированным устройством кюветы на место сопла, при этом не меняя режим работы лазера.

Перед проведением измерений поля температуры была проведена проверка линейного режима флуоресценции. Для этого была проведена регистрация сигнала флуоресценции молекул ОН при возбуждении на длинах волн линий $Q_1(5)$ и $Q_1(14)$ в исследуемом пламени при варьировании энергии лазерного импульса. По полученным зависимостям сигнала (нормированного на максимальное зарегистрированное значение) от энергии лазерного излучения была установлена рабочая энергия лазера 10 ± 0.3 мДж для обоих газов, которая позволяет производить измерения интенсивности сигнала флуоресценции при максимально допустимом значении сигнала, при этом не доходя до режима насыщения, позволяя производить измерения в линейном режиме ЛИФ.

Осреднение сигнала флуоресценции производилось по 500 мгновенным изображениям для каждого режима горения. К мгновенным распределениям сигнала флуоресценции была применена обработка изображений, включающая в себя вычет фона, учет неравномерности распределения интенсивности в лазерном ноже, учет энергии лазерного излучения от вспышки к вспышке и пространственную калибровку с использованием плоской калибровочной мишени Edmund optics.

4. Результаты



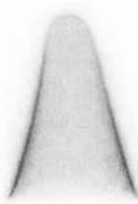

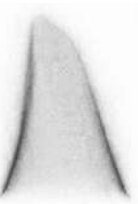
Без эл. поля	35.7 кВ/м, 70 мм	41.7 кВ/м, 60 мм	50 кВ/м, 50 мм	62.5 кВ/м, 40 мм
				

Рисунок 2. Результаты визуализации пламени метано-воздушной смеси при наличии/отсутствии внешнего электрического поля для $Re = 1000$ и $\Phi = 0.95$. В верхней строке указана напряженность электрического поля (E) и расстояние между пластинами (D).

Регистрации эффекта влияния электрического поля на форму пламени производилась с помощью визуализации (рисунок 2) для пламени в форме конуса, где в качестве топлива был использован метан ($Re = 1000$, $\Phi = 0.95$). Визуализация проводилась с помощью цифрового фотоаппарата, устанавливаемого напротив пламени (у полученных снимков цвет был инвертирован). Результаты визуализации свидетельствуют о том, что под воздействием внешнего электрического поля фронт пламени вблизи верхней части конуса растягивается, а затем, при увеличении напряженности поля, явно отклоняется в сторону одного из электродов (катода).

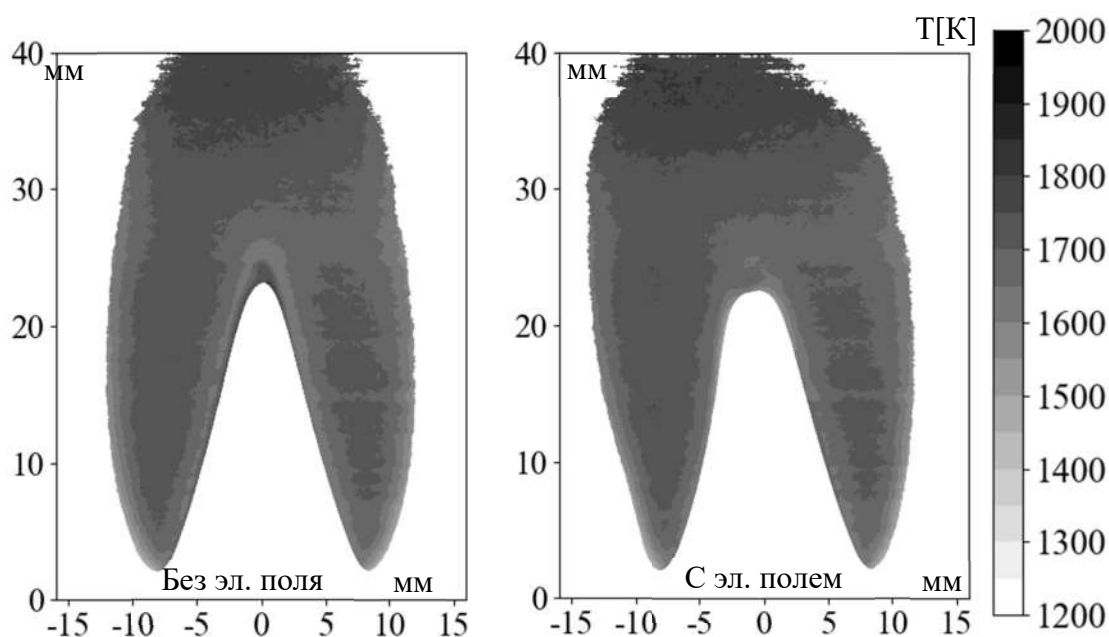


Рисунок 3. Поле температуры метано-воздушной смеси в зависимости от наличия/отсутствия внешнего эл. поля при $Re = 1000$ и $\Phi = 0.95$.

Используя полученное отношение сигналов флуоресценции при двух различных линиях возбуждения, а также известную зависимость между отношением сигналов и температурой [24, 25] было получено поле средней температуры для пламени метано-воздушной смеси без наложения внешнего электрического поля и с его наличием (рисунок 3). Аналогичным способом было получено поле температуры (рисунок 4) в пламени пропано-воздушной смеси. Напряженность электрического поля в обоих случаях была максимальной и равной $E = 62.5$ кВ/м. Отображение черно-белой градации поля температуры (как и цветовой шкалы) представлено с дискретизацией в 50 К.

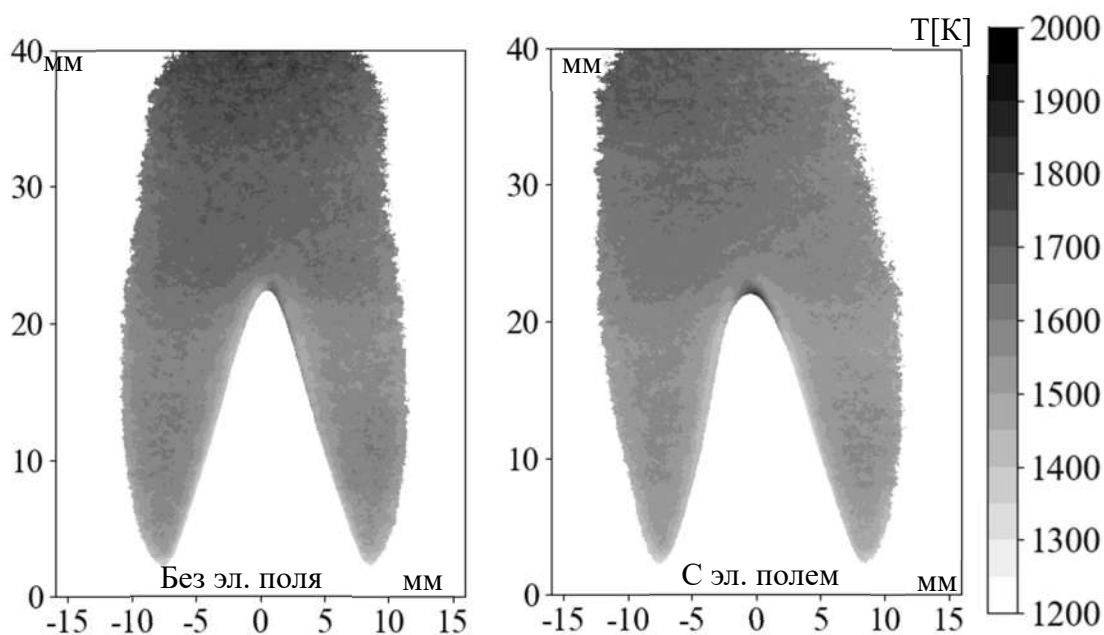


Рисунок 4. Поле температуры пропано-воздушной смеси в зависимости от наличия/отсутствия внешнего электрического поля при $Re = 1000$ и $\Phi = 0.85$.

На рисунке 5 представлены профили температуры в пламени для исследуемых пламен, полученных из поля средней температуры в сечении $y = 15$ мм над срезом сопла. Разрыв профилей температуры по середине (отсутствие сигнала над соплом) связан с тем, что температура внутри конуса и за пределами горячих продуктов горения не определена ввиду низкого сигнала ПЛИФ из-за малого количества молекул ОН в данных областях. Из полученных данных видно, что значения температуры в выбранном сечении для метано-воздушного пламени не изменяются в зависимости от наличия внешнего электрического поля. В случае пропано-воздушного пламени наблюдается незначительное (порядка 50 К) уменьшение температуры в выбранном сечении в случае наличия внешнего электрического поля.

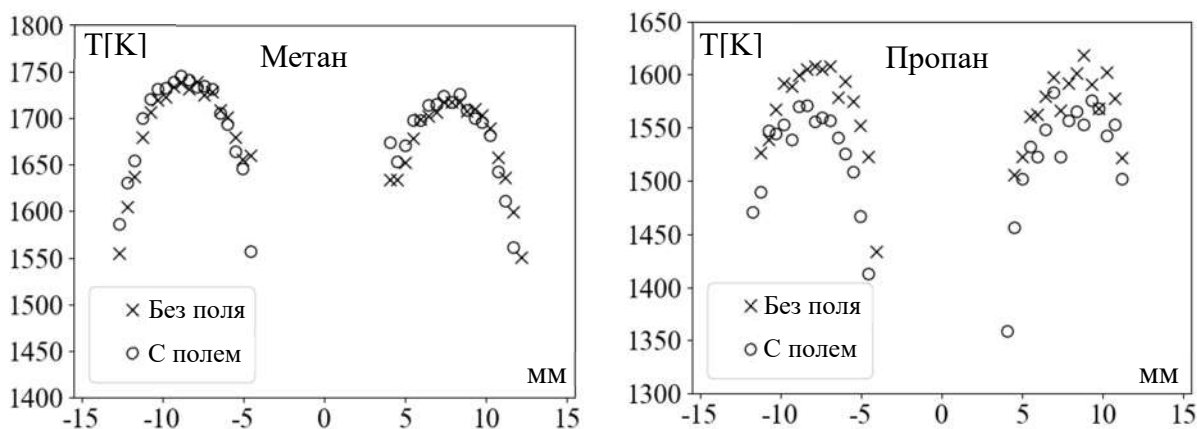


Рисунок 5. Профили средней температуры на высоте 15 мм над срезом сопла для метано-воздушного и пропано-воздушного пламен.

5. Заключение

В работе представлена оценка поля температуры в пламени предварительно-перемешанной метано-воздушной ($\Phi = 0.95$) и пропано-воздушной ($\Phi = 0.85$) смесей под действием постоянного электрического поля и без него при $Re = 1000$. Результаты проведенной визуализации свидетельствуют об изменении формы фронта пламени (отклонении верхней части конуса в сторону катода) под воздействием ионного ветра, вызванного наличием внешнего слабого электрического поля. Полученные данные с помощью метода «Two-line» ПЛИФ, а именно среднее поле температуры (а также построенные по полю профили температуры в сечении $y = 15$ мм над срезом сопла), свидетельствуют о слабом влиянии наложения внешнего электрического поля на распределение температуры в продуктах горения. Полученные данные могут быть использованы в дальнейшем для верификации методов численного моделирования.

6. Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00803, <https://rscf.ru/project/22-19-00803/>. Оборудование предоставлено в рамках государственного задания в ИТ СО РАН.

7. Литература:

1. Лаутон Д., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения //Энергия. – 1976. – С. 186.
2. Лавров Ф. А., Малиновский А. Э. Влияние продольного электрического поля на процесс горения газовых смесей //Журнал Физической Химии. – 1933. – Т. 4. – №. I. – С. 104.
3. Малиновский А. Э., Егоров К. Е. Влияние электрического поля на процессы горений при пониженных давлениях //Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1934. – Т. 4. – №. 2. – С. 208.
4. Payne K. G., Weinberg F. J. A preliminary investigation of field-induced ion movement in flame gases and its applications //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1959. – Т. 250. – №. 1262. – С. 316-336.
5. Starikovskaia S. M. Plasma assisted ignition and combustion //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – Т. 39. – №. 16. – С. R265.

6. Fialkov A. B. Investigations on ions in flames //Progress in energy and combustion science. – 1997. – Т. 23. – №. 5-6. – С. 399-528.
7. Robinson M. A history of the electric wind //American journal of Physics. – 1962. – Т. 30. – №. 5. – С. 366-372.
8. Lawton J., Weinberg F. J. Maximum ion currents from flames and the maximum practical effects of applied electric fields //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1964. – Т. 277. – №. 1371. – С. 468-497.
9. Степанов Е. М., Дьячков Б. Г. Ионизация в пламени и электрическое поле //Металлургия. – 1968.
10. Dolmansley T. J. C., Wilson C. W., Stone D. A. Electrical modification of combustion and the affect of electrode geometry on the field produced //Modelling and Simulation in Engineering. – 2011. – Т. 2011. – С. 1-13.
11. Luo Y., Gan Y., Jiang X. Investigation of the effect of DC electric field on a small ethanol diffusion flame //Fuel. – 2017. – Т. 188. – С. 621-627.
12. Kuhl J., Seeger T., Zigan L. et al. On the effect of ionic wind on structure and temperature of laminar premixed flames influenced by electric fields //Combustion and Flame. – 2017. – Т. 176. – С. 391-399.
13. Gillon P., Gilard V., Idir M. et al. Electric field influence on the stability and the soot particles emission of a laminar diffusion flame //Combustion Science and Technology. – 2019. – Т. 191. – №. 2. – С. 325-338.
14. Sayed-Kassem A., Gillon P., Idir M. et al. On the effect of a dc electric field on soot particles' emission of a laminar diffusion flame //Combustion Science and Technology. – 2022. – Т. 194. – №. 1. – С. 213-224.
15. Tretyakov P. K., Tupikin A. V., Denisova N. V. et al. Laminar propane-air flame in a weak electric field //Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2012. – Т. 48. – С. 130-135.
16. Ma Y., Li T., Yan J. et al. A comprehensive review of the influence of electric field on flame characteristics. – 2020.
17. Belhi M., Domingo P., Vervisch P. Modelling of the effect of DC and AC electric fields on the stability of a lifted diffusion methane/air flame //Combustion Theory and Modelling. – 2013. – Т. 17. – №. 4. – С. 749-787.

18. Belhi M., Domingo P., Vervisch P. Effect of electric field on flame stability //Proceedings of the European Combustion Meeting. – Vienna, Austria, 2009. – C. 1-6.
19. Starikowskii A., Skoblin M., Hammer T. Influence of weak electric fields on the flame structure //2008 17th International Conference on Gas Discharges and Their Applications. – IEEE, 2008. – C. 629-632.
20. Kim M. K., Chung S. H., Kim H. H. Effect of AC electric fields on the stabilization of premixed bunsen flames //Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. – T. 33. – №. 1. – C. 1137-1144.
21. Kim M. K., Chung S. H., Kim H. H. Effect of electric fields on the stabilization of premixed laminar bunsen flames at low AC frequency: Bi-ionic wind effect //Combustion and flame. – 2012. – T. 159. – №. 3. – C. 1151-1159.
22. Dulin V., Sharaborin D., Tolstoguzov R. et al. Assessment of single-shot temperature measurements by thermally-assisted OH PLIF using excitation in the $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1-0)$ band //Proceedings of the Combustion Institute. – 2021. – T. 38. – №. 1. – C. 1877-1883.
23. Giezendanner-Thoben R., Meier U., Meier W. et al. Phase-locked temperature measurements by two-line OH PLIF thermometry of a self-excited combustion instability in a gas turbine model combustor //Flow, Turbulence and Combustion. – 2005. – T. 75. – C. 317-333.
24. Devillers R., Bruneaux G., Schulz C. Development of a two-line OH-laser-induced fluorescence thermometry diagnostics strategy for gas-phase temperature measurements in engines //Applied optics. – 2008. – T. 47. – №. 31. – C. 5871-5885.
25. Dieke G. H., Crosswhite H. M. The ultraviolet bands of OH fundamental data //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 1962. – T. 2. – №. 2. – C. 97-199.
26. Lobasov A. S., Tolstoguzov R. V., Sharaborin D. K. et al. On the efficiency of using different excitation lines of (1– 0) two-line OH fluorescence for planar thermometry //Thermophysics and Aeromechanics. – 2021. – T. 28. – №. 5. – C. 751-755.
27. Sharaborin D. K., Markovich D. M., Dulin V. M. Planar spontaneous Raman-scattering spectroscopy for reacting jet-flow diagnostics using Lyot–Ehman tunable filter //Technical Physics Letters. – 2018. – T. 44. – C. 53-56.

Research on Characteristics of Thermoacoustic Instabilities in Air-Methane-Ammonia Premixed Swirl-Stabilized Combustors

Xianglan Fu, Haocheng Wen, Qiaofeng Xie and Bing Wang

School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing, China

Abstract

As an excellent hydrogen carrier, ammonia is a very good clean energy source. However, due to the poor combustion performance of ammonia, other fuels can be blended to improve the combustion performance. In this paper, the combustion characteristics of ammonia/methane composite fuel are analyzed, and the ability of ammonia/methane ratio to alleviate the thermoacoustic instabilities of burners is discussed, which is of great significance for the development of low-emission and high-reliability combustors.

In this study, the pressure and heat release rate oscillation characteristics in the combustion chamber, and the evolution of the flame surface driven by velocity perturbation are investigated. The flow shape and instantaneous OH profile are measured with high-speed camera and OH-PLIF technique, respectively. Analysis shows that its vibration pattern and frequency are similar to the axial first-order acoustic mode; both the heat release rate and the pressure fluctuate at the same frequency. The inlet velocity perturbation leads to the reciprocating retraction and expansion of the flame front as well as the further change of the flame wrinkle. The spatiotemporal varying in the flame surface area are the key mechanism for driving the fluctuation of the heat release rate. When the swirling flame interacts with the combustor wall, the flame surface will be broken out, and the flame surface area will be extended to the maximum.

In addition, the stoichiometric ratio and ammonia/methane mixing ratio have a great influence on the thermoacoustic instability of premixed swirl combustion. As the equivalence ratio changes from the lean to the rich, the burner undergoes a transition process: from the stable combustion, quasiperiodic oscillation, limit cycle oscillation, quasi-periodical oscillation, until the stable combustion. Blending ratio mainly changes the flame heat release power, flame shape, flame propagation velocity and the interaction between the flame and the combustor wall. As the ratio of ammonia gas increases, the burner changes from limit cycle oscillation to the stable combustion, and the flame heat release power also decreases.

Therefore, blending ammonia in methane is a good attempt to alleviate thermoacoustic coupling, and optimizing the overall airflow velocity, equivalence ratio and blending ratio is the key to get the best performance.

Keyword: thermoacoustic instability; Ammonia/methane; premixed combustion; combustion characteristic; flame structure

1 Introduction

In order to meet the requirements of low pollutant emissions, a variety of low emission combustion technologies including lean premixed combustion, staged combustion and catalytic combustion have been proposed for ground gas turbines, aero engines and other industrial burners^[1,2]. Among them, lean premixed combustion can reduce flame temperature, thereby significantly reducing nitrogen oxide emissions. Dry lean premixed combustion technology has also become the main way for industrial gas turbines to reduce NO_x and other pollutant emissions. Ammonia is a carbon-free energy source, because of its high hydrogen content, it is very suitable for the low pollution emissions proposed today. Therefore, it is very important to study the combustion characteristics of ammonia in lean premixed combustion.

Compared with the diffusion flame, the premixed flame itself is more sensitive to the disturbance of the flow field. Especially under lean combustion conditions, changes in inlet pressure, temperature, velocity and equivalence ratio can easily cause changes in the heat release rate of combustion. When the fluctuation of the heat release rate is coupled with the acoustic field of the combustion chamber, it may cause large pressure oscillation. With the development of combustion mode from non-premixed to premixed, the combustion chamber structure is also changing, as shown in Fig. 1. In the combustion chamber with non-premixed combustion mode, the air is divided into multiple streams from the head and side walls into the combustion chamber. These mixed airflows and inlet holes play the role of acoustic damping. Compared with the traditional gas turbine combustor, the lean premixed combustor is more compact and has less mixed airflow, so the acoustic damping of the combustor is often smaller. In addition, the flame reaction zone of premixed combustion is smaller and the flame is more compact.

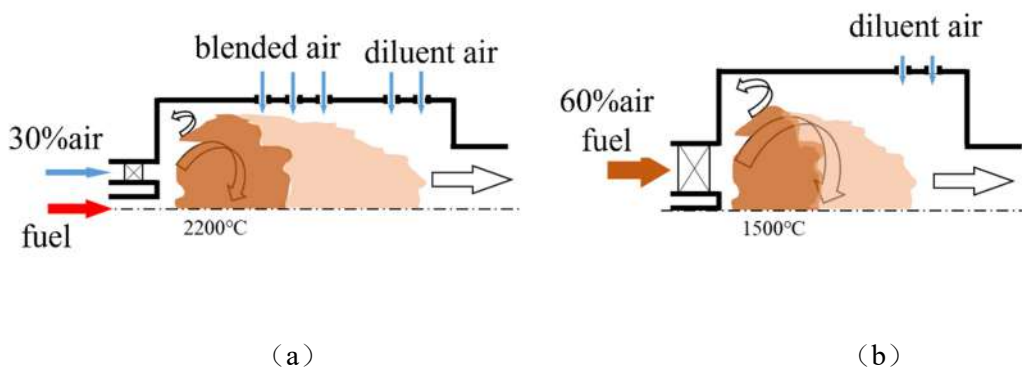


Fig. 1. Comparison between traditional gas turbine combustor (a) and lean premixed combustor (b)

The significant feature of thermoacoustic instability is the generation of large-scale pressure oscillations. According to the pressure mode, it can be divided into axial mode, circumferential mode and radial mode, as well as these three combined modes. For the

single-cylinder combustion chamber, the axial vibration mode is usually generated, and for the annular combustion chamber, the circumferential vibration mode is also more likely to be generated. Low frequency combustion instability is generally dominated by system instability, and it is difficult to be effectively suppressed by general sound absorption methods.

The influencing factors of thermoacoustic instability characteristics are very complex, which can be divided into inlet conditions and configuration sizes. Among them, the intake conditions mainly include the degree of premixing^[3], fuel type^[4], equivalence ratio^[5], and the velocity, temperature^[6], pressure^[7] of the mixture. These factors mainly affect the thermoacoustic instability by changing the ignition, propagation, heat release and other characteristics of the flame itself. Shih et al.^[8] studied the effect of fuel / air mixing uniformity on thermoacoustic instability by changing the fuel nozzle position. The results showed that incomplete mixing significantly reduced the flame stability range. The results of Venkataraman et al.^[9] showed that the intensity of thermoacoustic oscillation increased with the decrease of premixing degree from 100 % to 50 %. In terms of fuel type, the combustion instability problem using clean and renewable fuels has received more attention in recent years. Based on the research background of lean premixed combustion, most researchers focus on the problem of thermoacoustic instability under lean combustion conditions. In fact, the research of Choi et al.^[10] and Sun et al.^[11] shows that under certain conditions, rich combustion will also produce thermoacoustic instability.

Flame structure is an important angle to study flame characteristics. Wang et al.^[12] analyzed the flame structure of the annular combustor. The results show that the OH radical presents a ring structure, and the flame has the common characteristics of turbulent and laminar premixed structures. When the concentration of carbon dioxide increases, the flame cone structure will be stretched, thereby reducing the overall reaction area. Kedia et al.^[13,14] studied the anchoring mechanism of laminar premixed flame near the bluff body through numerical simulation, there is a shear layer stable flame downstream of the thermally conductive bluff body, and the combustion product forms a recirculation zone, the flame is anchored downstream of the bluff body because it has a sufficiently high temperature, and the energy convection between the product and the reactant causes the flame to move upstream. Wan et al.^[15] studied the anchoring mechanism of the flame root and the flame tip in a methane premixed swirl burner. It was found that the anchoring position of the flame root was related to the conjugate heat exchange, and the preferential diffusion effect significantly affected the local equivalence ratio near the flame root, thereby promoting the root anchoring.

In view of the combustion characteristics of hydrogen-ammonia composite fuel, domestic and foreign scholars have carried out experimental research on its basic characteristics such as combustion limit and ignition delay. Choi et al.^[16] experimentally measured the extinction limit, flame temperature and flame shape of non-premixed ammonia-hydrogen-air flames at high temperature and atmospheric pressure. It was found that hydrogen as an additive can improve the reactivity and ignition performance of non-premixed ammonia-air flames and increase the blow-off

limit of flames. Rocha et al.^[17] studied the chemical kinetic model of ammonia-hydrogen-air premixed gas ignition, premixed flame propagation and NO_x emission. The results show that pure ammonia flame has higher ignition delay time and lower flame speed. After hydrogen is added to the ammonia flame, the flame speed increases exponentially and the NO_x emission increases significantly. Lee et al.^[18] carried out experimental research and calculation on the flame propagation, surface cellular flame stability, NO_x and N₂O emissions of spark-ignited spherical laminar premixed ammonia-hydrogen-air flames. It was found that in hydrogen-air flames, ammonia substitutes can significantly reduce laminar combustion speed and significantly reduce NO_x emissions. In the impeller swirl burner, Zhou^[19] explored the influence of experimental parameters such as flow rate, swirl blade number and swirl number on the stability and combustion limit of ammonia premixed swirl combustion flame. The research shows that the ammonia flame will be tempered and oscillated due to unstable combustion at a certain equivalence ratio, and the combustion limit of the ammonia flame will be affected by the total fuel flow.

Because of the poor combustion performance of ammonia, it can be mixed with other fuels to improve the combustion performance, such as hydrogen, methane, carbon dioxide and so on. In a non-premixed burner, Colson et al.^[20] explored the effect of ammonia injection on the flame structure in a methane flame. Studies have shown that the evolution of the flame position is related to the jet velocity, the position of ammonia addition, and the mixing ratio of the fuel.

This paper analyzes the combustion characteristics of ammonia/methane composite fuel. Firstly, we discussed the flame surface evolution characteristics of methane combustion on the premixed swirl combustion test bench. On this basis, we studied the effects of equivalence ratio and ammonia blending ratio in ammonia/methane composite fuel on the thermoacoustic oscillation and flame dynamic characteristics of the flame.

2 Experimental Setup

Fig. 2 is the schematic diagram of the premixed swirl combustion test bench used in this experimental study. The experimental system is divided into swirl burner, gas supply system, measurement and control system, cooling system, acoustic excitation system. Among them, the swirl burner is the core part of the experimental platform, which is used to generate swirl flame and can realize the visualization of flame. The gas supply system supplies air and fuel for the burner, and realizes premixing and adjustment of flow rate and equivalence ratio. The measurement and control system is used for high-frequency synchronous measurement of physical quantities such as sound pressure, temperature, and heat release rate fluctuations, and is also used for timing control.

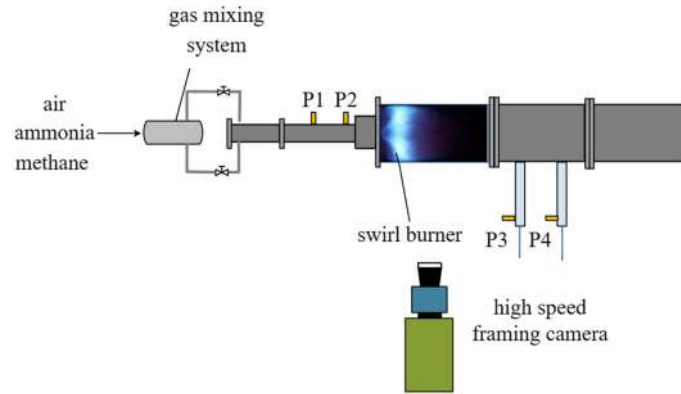


Fig. 2. Schematic diagram of premixed swirl combustion test bench

In order to study the pressure oscillation characteristics under thermoacoustic instability, typical experimental conditions are selected for analysis. The specific parameters are shown in condition 1 of table 3.1. Among them, the equivalence ratio ER is 0.8, the swirl number S_n is 0.73, the air flow \dot{V}_{Air} is 180 *slpm*, the corresponding average inlet velocity is 10 *m/s*.

Table 1 Typical experimental conditions for unstable and stable combustion

Number	ER	S_n	\dot{V}_{Air} (slpm)	Inlet length L_p (m)	combustor length L_c (m)
Mode 1	0.8	0.73	180	0.45	0.72
Mode 2	0.8	0.73	180	0.45	0.42

In order to study the flame structure characteristics of ammonia-methane composite fuel under thermoacoustic instability, the typical experimental conditions were selected for analysis. Among them, the ammonia-methane compound equivalent ratio is 0.8 and 0.9. At each equivalence ratio, the volume ratio of ammonia in the composite fuel is 0 ~ 70 %. Other working conditions are the same as Model1. The specific parameters are shown in Table 3.2.

Table 2 Typical experimental conditions of ammonia-methane compound combustion

Number	ER	S_n	\dot{V}_{Air} (slpm)	Ammonia / fuel volume ratio
Mode 1	0.8	0.73	180	10%-70%
Mode 2	0.9	0.73	180	10%-70%

3 Results and Discussion

3.1 Analysis of flame surface evolution characteristics

When thermoacoustic instability occurs, the spatial distribution of flame heat release rate shows periodic pulsation, and the heat release intensity and main distribution area at different times (or phases) in a cycle change. In order to analyze the reasons for the temporal and spatial variation of heat release rate, this section analyzes the evolution characteristics of flame surface. The combustion intermediate product OH radicals exist in the combustion reaction zone, so the position of the flame front can be characterized according to the concentration distribution of OH. In this section, OH-PLIF will be used to measure the OH concentration distribution on the central plane of the swirl flame.

3.1.1 Planar distribution of OH radicals and evolution of flame surface

Fig. 3 shows the typical OH-based transient distribution when thermoacoustic oscillation occurs and stable combustion occurs. It can be seen that the flame is lifted when thermoacoustic instability occurs, the reaction zone is more dispersed, a large number of folds are generated on the flame surface, and many 'island' reaction zones are formed. When the combustion is stable, the flame front is anchored on both sides of the nozzle center column, and the flame surface is wrinkled under the action of turbulent pulsation and vortex, but the reaction zone is basically connected together.

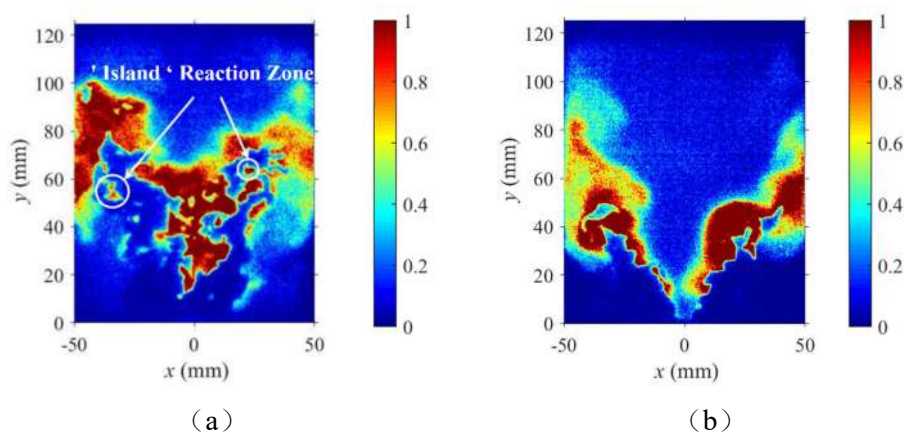


Fig. 3. Transient OH radical distribution during thermoacoustic oscillation (a) and stable combustion (b)

In order to obtain the time-averaged results of OH group distribution, 100 transient images were used for average processing (when the number of images exceeded 50, the time-averaged results were in good agreement). Fig. 4 shows the time-average distribution of OH groups. It can be seen that when thermoacoustic instability occurs, the reaction zone

presents a 'M'-shape, the distribution of OH groups is more extensive, and there are also more OH groups near the wall of the combustion chamber and in the central recirculation zone. In the case of stable combustion, the time-averaged flame presents a 'V' -shaped structure downstream of the nozzle. The flame reaction zone is mainly located in the inner shear layer of the swirl jet, that is, the middle of the two sides of the 'V' word. There is almost no distribution of OH groups in the central recirculation zone, indicating that the fresh gas participates in the chemical reaction quickly after entering the combustion chamber, and the reaction has basically ended when it reaches the wall of the combustion chamber.

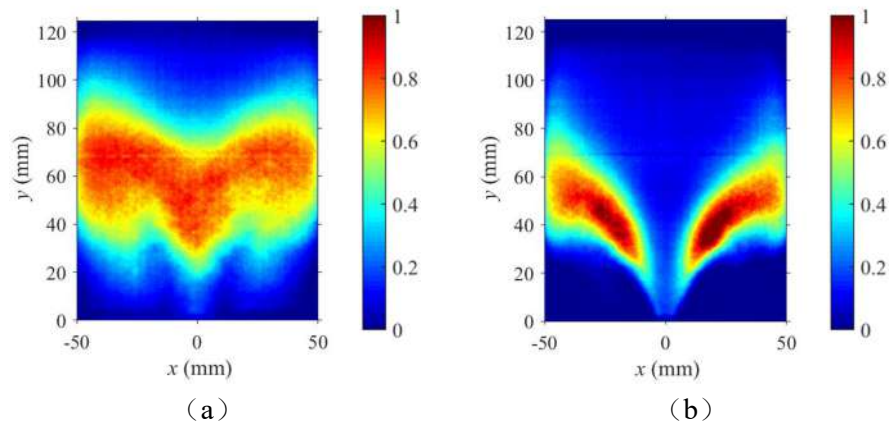


Fig. 4. Time-averaged OH radical distribution during thermoacoustic oscillation (a) and stable combustion (b)

The pressure and heat release rate pulsations have good periodicity when the limit cycle oscillation occurs. Therefore, the phase points can be defined in each period, and the evolution process of the flame surface can be analyzed by the images of the same phase points in different periods. According to the position of the image shooting time in one cycle of the pressure signal, eight phase points are defined. The phases corresponding to these eight phase points are 0° , 45° , 90° , 135° , 180° , 225° , 270° , and 315° , respectively. Fig. 5 shows the transient concentration distribution and concentration gradient distribution of OH groups at these eight phase points. The OH concentration distribution characterizes the reaction zone, and the concentration gradient can characterize the position of the flame front. Since the pressure signal is almost the same as the overall heat release rate signal, the peak and trough of the pressure signal mean the peak and trough of the heat release rate, respectively.

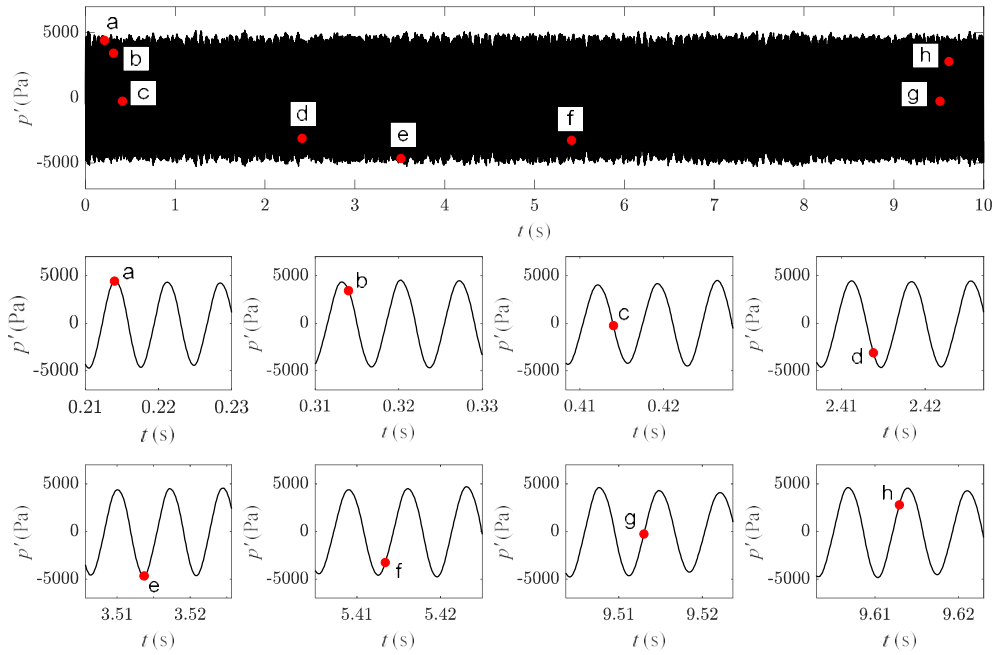


Fig. 5. Phase points based on the definition of sound pressure signal

It can be seen from Fig. 6 that the reaction zone at time a (phase 0°) is mainly distributed in the area of 30-90 *mm* downstream of the nozzle, especially near the wall and the central recirculation zone. The flame produces more wrinkles, and the reaction zone is divided into many areas of different sizes, which increases the area of the flame front. This can be seen more intuitively from the OH concentration gradient map on the right side. The large area of the flame front means a larger heat release rate, so the heat release rate reaches a maximum at 0° . From 0° phase to 90° phase (from a to c), the flame front moves in the direction of the nozzle as a whole, indicating that the combustion velocity is greater than the flow velocity. It is worth noting that the OH group does not represent the size of the heat release rate. Although the OH group is more widely distributed from a to c, the area of the flame front is decreasing, which leads to a decrease in the heat release rate of the process.

From d to f, the downstream movement of the flame front can be seen, indicating that the flow rate is greater than the combustion rate. At the same time, the flame rollover caused by the wake vortex can be observed. Under the action of centrifugal force, the flame front also moves to the combustion chamber walls on both sides. After reaches f, the flame front is basically in the region near 60 *mm* downstream of the nozzle. From f to h, the flame front continues to advance to the downstream and both sides of the wall, and the flame front produces more wrinkles. Vortex breaking forms many 'isolated islands' in the reaction zone, local heat release is strengthened, and local combustion pressure is increased. On the whole, from e to h, the flame propagates downstream and on both sides of the wall, and the area of

the flame front increases. Therefore, the heat release rate of this process increases, and the interaction process with the wall surface promotes the rapid increase of the overall heat release rate.

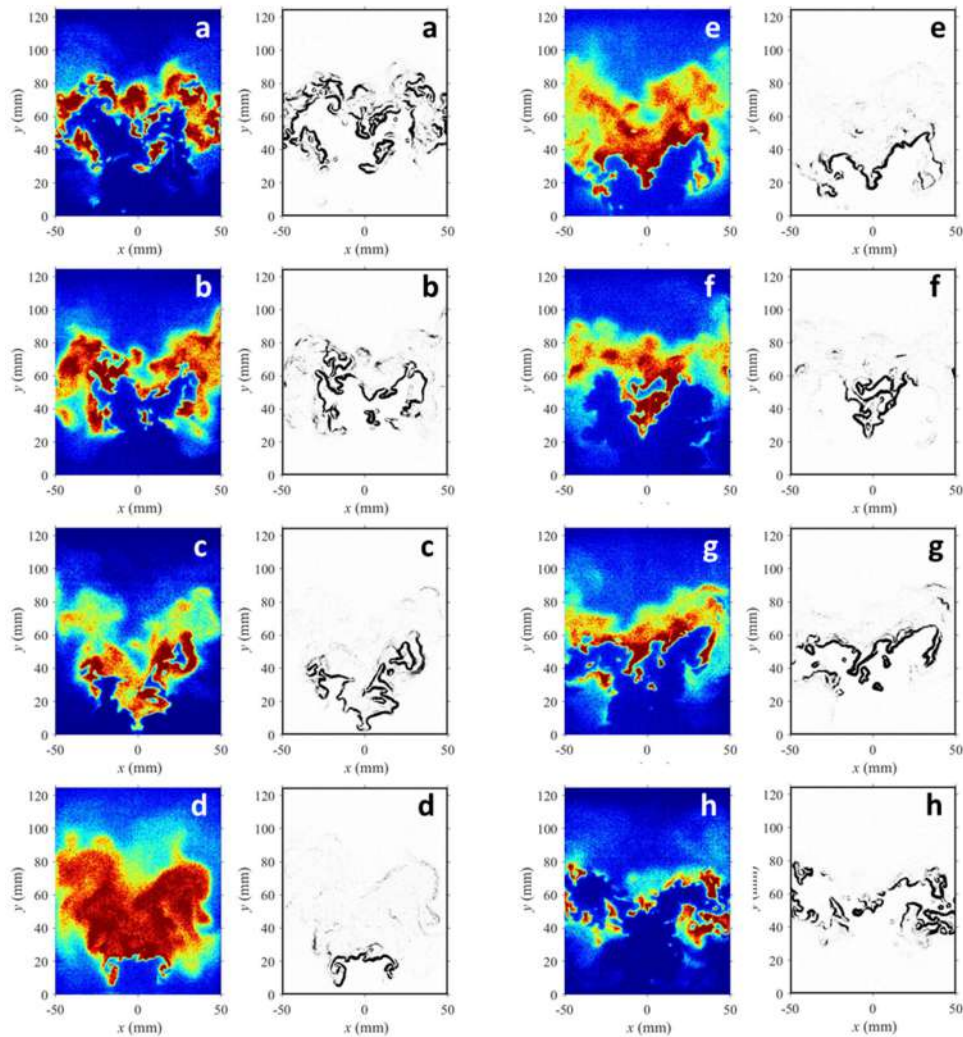


Fig. 6. Transient OH radical distribution in different phases (color image) and concentration gradient distribution (black and white image)

3.1.2 Relationship between flame surface evolution and nozzle velocity fluctuation

From the analysis results of the previous section, the flame surface changes with the change of the flow field in each cycle. This section further analyzes the relationship between the flame surface evolution and the velocity fluctuation of the nozzle (combustion chamber inlet). Firstly, according to the pressure signals measured by microphones P1 and P2 in the intake section, TMM can be used to reconstruct the velocity fluctuation at the nozzle position.

The data analysis at different times shows that the phase difference between the pressure signal (P2) and the velocity pulsation signal is maintained at about 110° , and the phase relationship between the two can be intuitively represented by Fig. 7. In order to analyze the general characteristics of the evolution of the flame in a period, the OH-PLIF results can be processed by phase averaging to obtain the statistical average results of the OH concentration distribution in each phase. The phase averaging method used here is to divide the time of a period into 30 segments. In each small period of time, the middle time of the period is used as the phase value in the period. The phase value defined in this way has an error of less than 1.67 % (relative to 2π). In this way, 3000 transient photos will always fall on one of the phase intervals, and about 100 photos on each phase are used for average processing. In order to distinguish it from the phase defined in the previous section based on the pressure signal, the number 1~8 is used to represent different phase points.

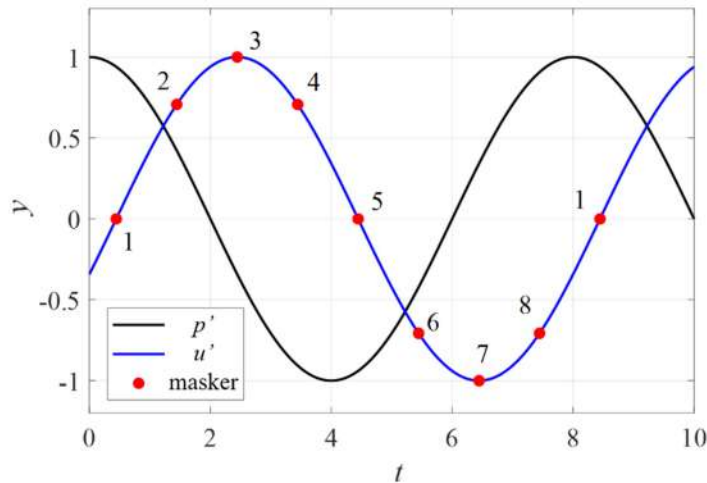


Fig. 7. The phase relationship between nozzle velocity and sound pressure signal (P2) when thermoacoustic oscillation occurs.

Fig. 8 shows the phase-averaged OH group distribution based on the nozzle velocity fluctuation, and the change diagram of the flame front is given. The flame front here refers to the interface between the reaction zone and the unburned gas. The nozzle velocity fluctuation corresponding to phase 1 is 0, the reaction zone is mainly located near the wall on both sides of the downstream, and the flame front presents a 'V' shape. From 1 to 3, the flow field velocity of the nozzle increases, and the flow velocity is greater than the flame propagation velocity, so the flame front is blown downstream. From 3 to 5, the velocity of the nozzle decreases, but the pulsation is still positive, and the flame front continues to advance downstream and gradually becomes 'M' shape. From 5 to 7, the velocity of the nozzle

continues to decrease, and the pulsation is negative, indicating that the instantaneous velocity of the intake air is lower than the average velocity, and the flame front begins to shrink with the internal and external recirculation zone, which is accompanied by the increase of the heat release rate. From phase 7, the pulsation is still negative, and the flame front continues to retract to the nozzle direction and returns to phase 1. Under the experimental conditions, the movement of the flame front is determined by the local flow field velocity and the flame propagation velocity, and the latter is almost constant. The former is closely related to the velocity fluctuation at the inlet of the combustion chamber, that is, the inlet velocity fluctuation at the nozzle is transported to the reaction zone by convection, causing the local flow field fluctuation in the reaction zone. Therefore, in Fig. 8, with the periodic fluctuation of the velocity at the inlet of the combustion chamber, the flame front generally contracts and expands.

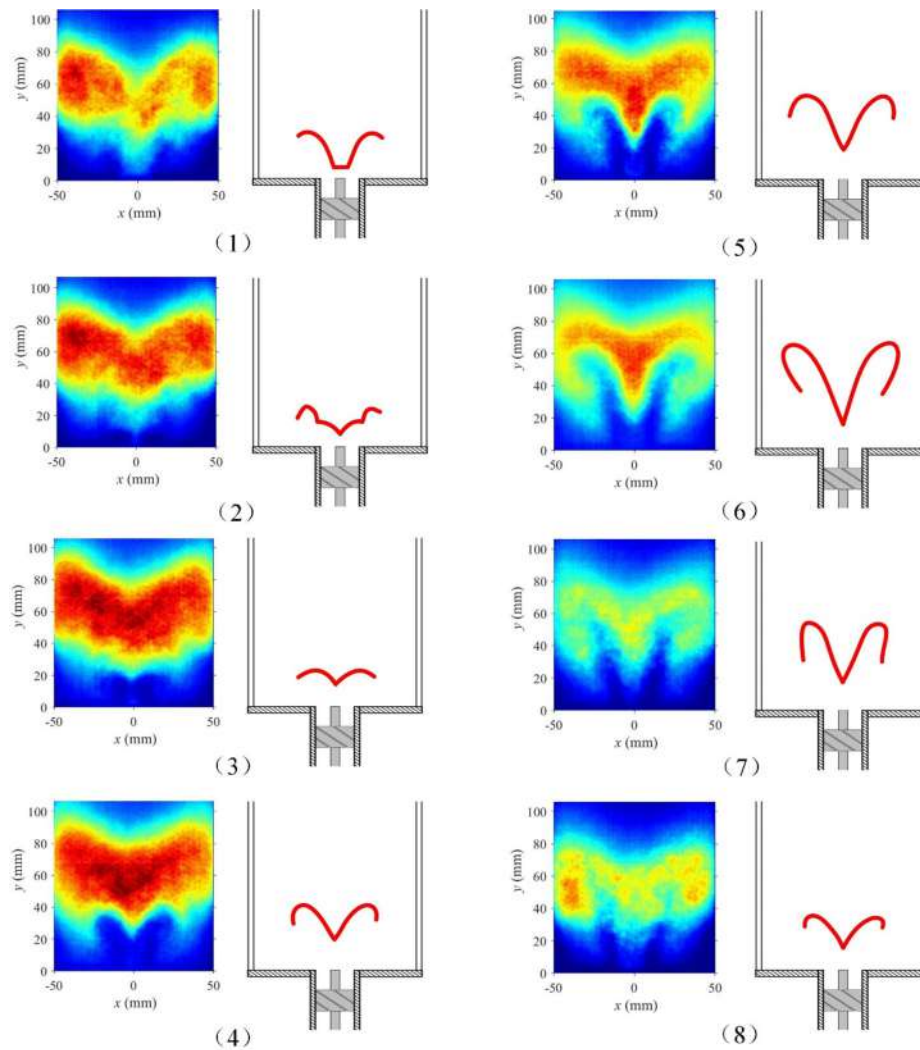


Fig. 8. OH concentration distribution (cloud picture) and flame front diagram based on the average of velocity pulse action phase

3.2 Flame structure of ammonia / methane composite fuel

Adding ammonia to the fuel will reduce the flame propagation speed and heat release rate. According to the analysis in the previous section, we know that the flame structure is closely related to the occurrence of thermoacoustic instability. This section will specifically analyze the flame structure and thermoacoustic instability of ammonia-methane composite fuel.

3.2.1 Mixing ratio on the evolution of thermoacoustic oscillation

Fig. 9 shows the RMS values of thermoacoustic oscillations recorded by the microphone under several typical equivalence ratios. It can be seen that under different equivalence ratios, as the mixing ratio increases, the pressure amplitude decreases. When the equivalence ratio is 0.8, the thermoacoustic oscillation is more intense when the mixing ratio is 0 and 10 %, and the limit cycle oscillation is generated. Continue to increase the mixing ratio, the thermoacoustic oscillation phenomenon disappears. When the equivalence ratio is 0.9 and 1.0, the pressure oscillation in the combustion chamber is strong and the amplitude is stable when the mixing ratio is between 0 and 40 %.

The pressure amplitude decreases with the increase of the mixing ratio. This is because as the ammonia ratio increases, although the equivalence ratio does not change, the energy of complete combustion is lower, and the incomplete combustion of ammonia further reduces the heat release rate. It is also observed that the pressure amplitude of ER0.9 is larger than that of ER1.0.

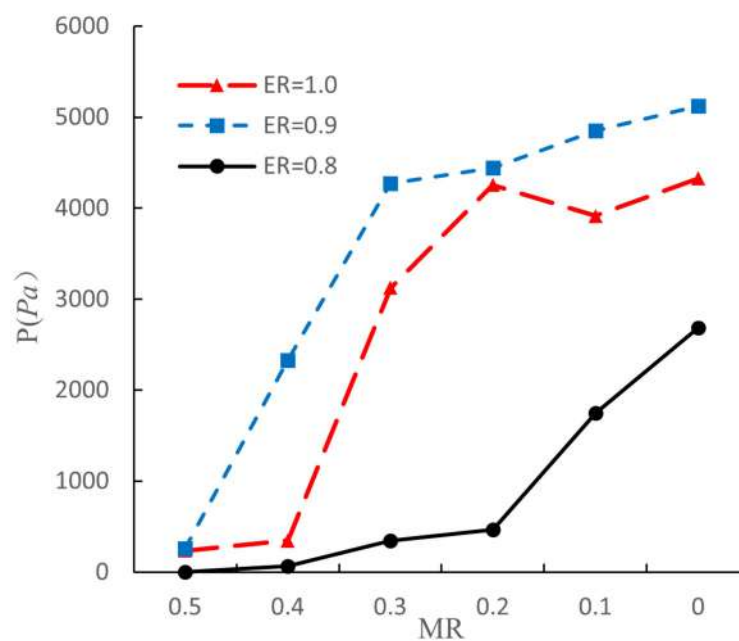


Fig. 9. The maximum amplitude under different working conditions

By reconstructing the phase space of the pressure signal of the combustion chamber, the intensity change of the thermoacoustic oscillation can be clearly seen. It can be seen that for the same mixing ratio, increasing the equivalence ratio will increase the stability of the pressure amplitude, indicating that increasing the equivalence ratio will promote the generation of thermoacoustic oscillations. For the same equivalence ratio, increasing the mixing ratio will make the pressure amplitude unstable, and the thermoacoustic oscillation in the combustion chamber will also change, showing limit cycle oscillation-quasi-periodic oscillation-stable combustion.

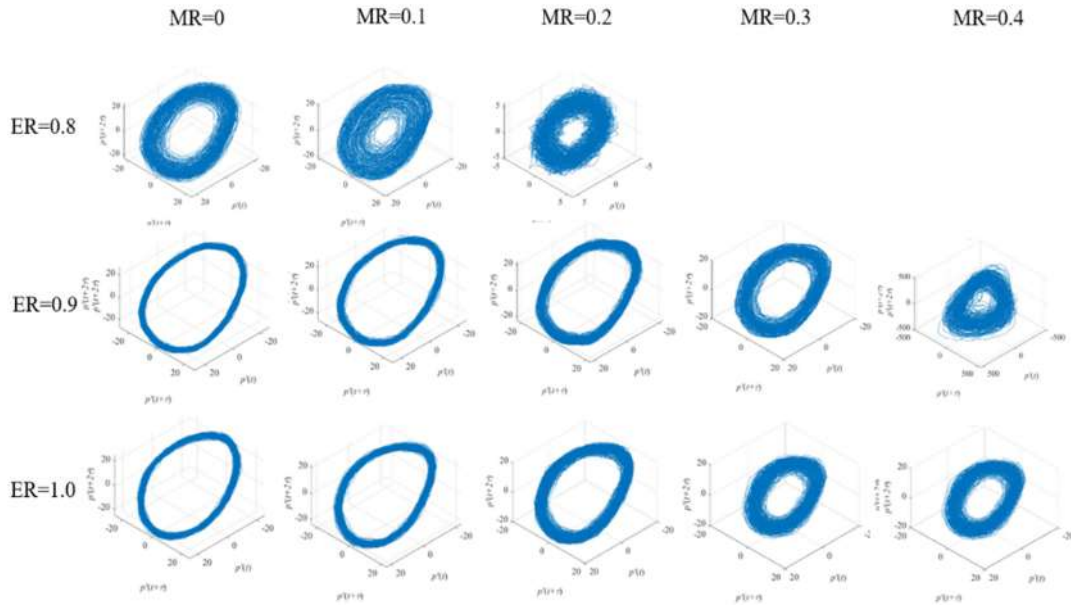


Fig. 10. Phase space reconstruction diagram of pressure curve under different working conditions

3.2.2 Effect of blending ratio on flame dynamic characteristics

This section will analyze the distribution characteristics of flame heat release rate in Table 2. Although there is no thermoacoustic oscillation when the equivalence ratio is too low or too high, the flame surface is wrinkled due to the vortices of different scales in the swirl flow field, which also causes the spatial variation of the heat release rate.

Fig. 11 shows the time-averaged distribution of CH at 0.8 and 0.9 equivalence ratios with different ammonia ratio coefficients. It can be seen that when the equivalence ratio is 0.8, the structure of the flame changes with the increase of the mixing ratio. The flame transitions from the initial lift to the anchored flame. When the mixing ratio increases again, the flame returns to the lift state. When the equivalence ratio is 0.9, the anchored flame also appears when the mixing ratio is 50 %.

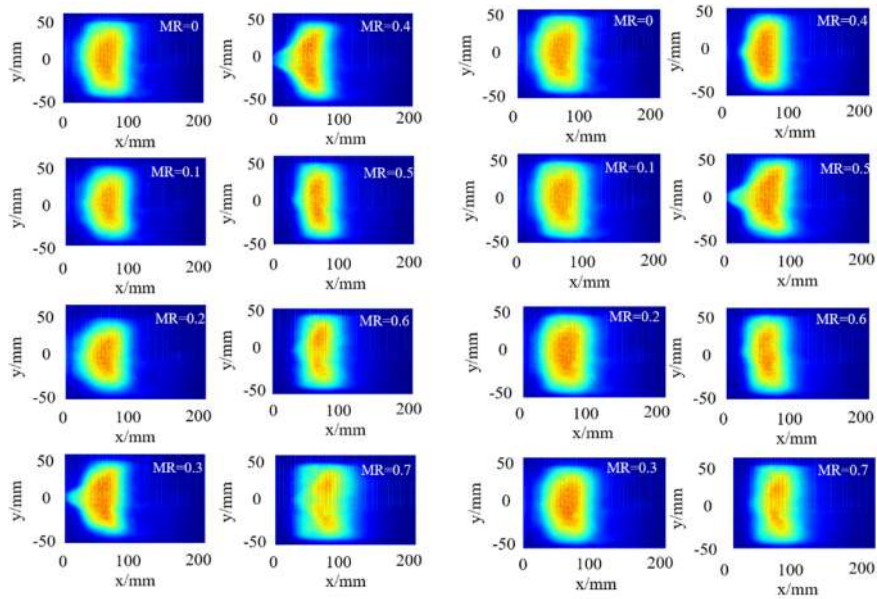


Fig. 11. The time-averaged CH distribution under different conditions (left : ER = 0.8 right: ER=0.9).

Fig. 12 compares the transient distribution of CH * at each phase point under low mixing ratio conditions. During the limit cycle oscillation (ab), the fluorescence intensity of CH changes greatly in a cycle.

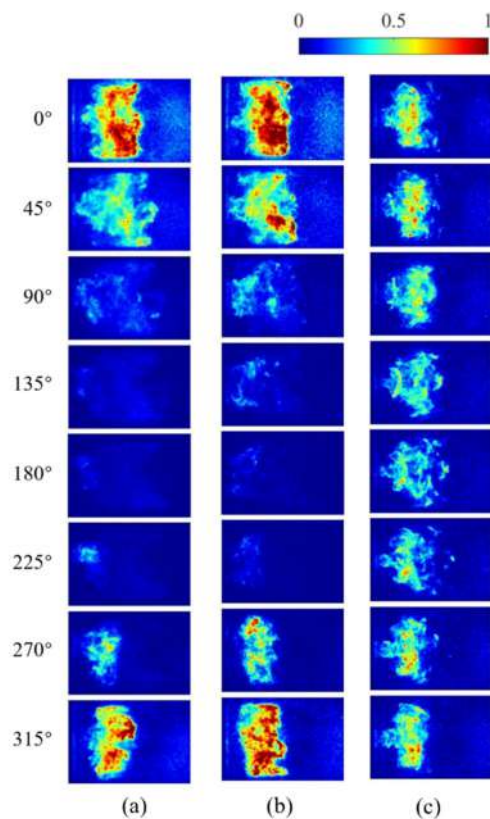


Fig. 12. The instantaneous distribution of CH chemical fluorescence in one cycle a) ER=0.8, MR=10% b) ER=0.9, MR=10% c) ER=0.9, MR=50%

When the equivalence ratio is higher, the flame exothermic area and heat release intensity are higher. Comparing different mixing ratio conditions (bc), it can be found that the lower the mixing ratio, the larger the heat release area, but the lower the heat release intensity. When the mixing ratio is 50%, the thermoacoustic oscillation is weak, and the overall heat release rate changes little in one cycle, but the flame surface changes greatly with time. From the phase of 135° , it can be clearly observed that the flame rolls when the flame moves downstream. As shown in Fig. 13, the results of CH fluorescence distribution and its Abel inverse transformation under the condition of equivalence ratio of 0.8, mixing ratio of 70 % and equivalence ratio of 0.9, mixing ratio of 70 %. Both flames are in the lifting state, and the heat release is mainly located in the area near the wall downstream of the nozzle. This is mainly because the mixing ratio is too high, the flame propagation speed is relatively low, and the flame without thermoacoustic oscillation cannot be anchored at the nozzle. The flow velocity decreases under the action of swirl and wall, so the reaction heat is mainly released in this area.

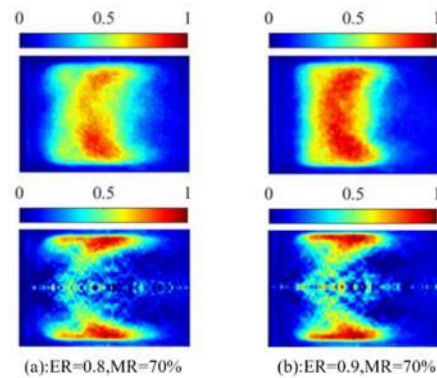


Fig. 13. CH chemical fluorescence time-average distribution map a) ER=0.8, MR=70% b) ER=0.9, MR=70%

4 Conclusion

When thermoacoustic instability occurs, the flame surface rolls over to produce a large number of folds, wrapping a random and frequent reaction zone 'island'. In a single cycle of the combustion chamber inlet velocity fluctuation, the flame surface first shrinks from the downstream to the vicinity of the nozzle. As the inlet velocity at the nozzle gradually increases, the flame front is blown downstream and wrinkles are generated. The area of the flame surface gradually increases, and the action with the wall surface intensifies the flame surface. Breakage accelerates flame heat release, and the heat release rate reaches a peak, and at the same time induces local combustion pressure fluctuations. Therefore, in the premixed swirl burner in this paper, the change of flame front contraction and expansion and flame surface wrinkle caused by the oscillation of nozzle velocity leads to the fluctuation of the overall flame surface area with time, which is the main driving mechanism for the fluctuation of heat release rate.

In this paper, the flame structure and thermoacoustic oscillation of ammonia-methane composite fuels with equivalence ratios of 0.8 and 0.9 were measured in the premixed burner. With the increase of ammonia/fuel volume ratio, the flame structure shows a lift-anchor-lift transformation, which is due to the continuous decrease of the combustion speed of the composite fuel, resulting in insufficient combustion. As the proportion of ammonia further increases, the flame heat release rate decreases and returns to the lifting state. This phenomenon also occurs when the equivalence ratio increases. As the blending ratio increases from 0 to 70%, the combustion process undergoes 'limit cycle oscillation-quasi-periodic oscillation-stable combustion' in turn. When the combustion is stable, the pressure fluctuation mainly comes from turbulent noise and combustion noise. Due to the low flame propagation speed, the heat release mainly occurs in the downstream area near the wall. When the limit cycle oscillation occurs, the amplitude of the pressure oscillation is stable, and the pulsation of the heat release rate is strongly coupled with the pressure oscillation, and the phase difference is almost 0. When quasi-periodic oscillation occurs, the amplitude of pressure oscillation is unstable.

Therefore, mixing ammonia in methane is an effective method to slow down the thermoacoustic oscillation, and optimizing the overall gas flow velocity, equivalence ratio and mixing ratio is an effective way to reduce the thermoacoustic oscillation.

Reference

- [1] 靳苏毅, 王登辉, 惠世恩, et al. 天然气低氮氧化物燃烧研究进展与展望[J]. 节能技术, 2021, 39(4): 8.
- [2] 刘潇. 低排放燃烧室设计及预混燃烧特性研究[D]. 哈尔滨工程大学.
- [3] 赵永凯, 韦晓峰, 赵刚, et al. 混合过程对旋流预混火焰燃烧不稳定性影响的实验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2020, 26(3): 7.
- [4] 邓凯, 胡锦涛, 王明晓, et al. 不同速度波动下氢含量变化对氢气-甲烷钝体火焰燃烧不稳定性影响[J]. 推进技术, 2021.
- [5] 杨甫江, 郭志辉, 任立磊. 贫燃预混旋流火焰的燃烧不稳定性[J]. 燃烧科学与技术, 2014, 20(1): 7.
- [6] Chen F, Ruan C, Yu T, et al. Effects of fuel variation and inlet air temperature on combustion stability in a gas turbine model combustor[J]. Aerospace Science and Technology, 2019, 92(SEP.): 126-138.
- [7] 马存祥, 孙露, 马鑫, et al. 贫油预混预蒸发燃烧室燃烧不稳定性试验研究[J]. 推进技术, 2019(3): 6.
- [8] Wang-Ping, Shih, And, et al. Stability and emissions characteristics of a lean premixed gas turbine combustor - ScienceDirect[J]. Symposium (International) on Combustion, 1996, 26(2): 2771-2778.
- [9] Venkataraman K K, Lee B J, Lee J G, et al. Mechanism of Combustion Instability in a Lean Premixed Dump Combustor[J]. Journal of Propulsion & Power, 2012, 15(6): 909-918.
- [10] Choi G M, Tanahashi M, Miyauchi T. Control of oscillating combustion and noise

- based on local flame structure[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(2): 1807-1814.
- [11] Sun Y, Rao Z, Zhao D, et al. Characterizing nonlinear dynamic features of self-sustained thermoacoustic oscillations in a premixed swirling combustor[J]. Applied Energy, 2020, 264.
- [12] Wang Z, Tang Q, Yang Z, et al. Experimental study on premixed flame combustion of annular burner with CO₂ dilution based on OH-PLIF technology[J]. Cogent Engineering, 2019, 6(1).
- [13] Kedia K S, Ghoniem A F. The blow-off mechanism of a bluff-body stabilized laminar premixed flame[J]. Combustion & Flame, 2015, 162(4): 1304-1315.
- [14] Kedia K S, Ghoniem A F. The anchoring mechanism of a bluff-body stabilized laminar premixed flame[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(9): 2327-2339.
- [15] Wan J, Zhao H, Akkerman V Y. Anchoring mechanisms of a holder-stabilized premixed flame in a preheated mesoscale combustor[J]. Physics of Fluids, 2020, 32(9): 97103.
- [16] Ku J W, Choi S, Kim H K, et al. Extinction limits and structure of counterflow nonpremixed methane-ammonia/air flames[J]. Energy, 2018, 165(Pt.A): 314-325.
- [17] Rocha R C D, Costa M, Bai X S. Chemical kinetic modelling of ammonia/hydrogen/air ignition, premixed flame propagation and NO emission[J]. Fuel, 2019, 246: 24-33.
- [18] Lee J H, Kim J H, Park J H, et al. Studies on properties of laminar premixed hydrogen-added ammonia/air flames for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 1054-1064.
- [19] 周永浩, 李艳超, 姜海鹏, et al. 氨气预混旋流燃烧火焰稳定性及燃烧极限研究[J]. 工程热物理学报, 2018, 39(7): 6.
- [20] Colson S, Kuhni M, Hayakawa A, et al. Stabilization mechanisms of an ammonia/methane non-premixed jet flame up to liftoff[J]. Combustion and Flame, 2021, 234: 111657-.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ
ОКОЛОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ГОРЮЧЕЕ –
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СРЕДА – ФТОРИРОВАННЫЙ УГЛЕВОДОРОД
В ЗАМКНУТОМ СОСУДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СОДЕРЖАНИЯХ
КИСЛОРОДА**

А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, А.В. Зубань, Н.В. Голов

*Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной
обороны МЧС России, г. Балашиха Московской области*

E-mail: yn_shebeko@mail.ru

Аннотация.

Проведено экспериментальное исследование влияния содержания кислорода в окислительной среде, представляющей собой смесь O_2 и N_2 , на характеристики горения околостехиометрических смесей вида горючий газ (водород, метан) – окислительная среда – фторированный углеводород (трифторметан CHF_3 , пентафторэтан C_2HF_5 , перфторбутан C_4F_{10}). Концентрация кислорода в окислительной среде составляла 15, 20,6 (воздух) и 25 % (об.). Определены зависимости максимального давления взрыва ΔP_{max} , максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ и нормальной скорости горения S_{ui} от содержания фторированных углеводородов при различных концентрациях кислорода в окислительной среде. Показано, что при относительно небольших содержаниях флегматизаторов C_d до 30-50 % от минимальной флегматизирующей концентрации фторированных углеводородов, т.е. 30-50 % от содержания фторированных углеводородов в «пиковой» точке кривой флегматизации, максимальное давление взрыва изменяется слабо с ростом C_d . Найдено, что чем крупнее молекула фторированного углеводорода, тем выше его флегматизирующая способность по отношению к таким параметрам, как $(dP/dt)_{max}$ и S_{ui} . Дана качественная интерпретация полученных результатов, основанная на представлениях о дополнительном тепловыделении при химических превращениях фторированных углеводородов во фронте пламени.

Ключевые слова: околостехиометрические смеси, фторированный углеводород, характеристики горения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фторированные углеводороды, безопасные с точки зрения разрушения озонового слоя земной атмосферы, широко используются в газовом пожаротушении [1-10]. Начинается использование фторированных углеводородов и для целей взрывопредупреждения, что особенно актуально для взрывопожароопасных помещений, для которых невозможно или затруднительно применение такого широко известного средства взрывоподавления, как легкосбрасываемые конструкции (например, для морских нефтегазодобывающих платформ). В работах [11-21] определены концентрационные области распространения пламени в смесях вида горючее (водород, метан) – окислительная среда (смесь азота и кислорода, закись азота) – фторированный углеводород. Определены характеристики взрыва указанных смесей околопредельного состава в замкнутом сосуде. Выявлена двойственная роль фторированных углеводородов как флегматизаторов и промоторов горения газовых смесей, заключающаяся в проявлении ими свойств дополнительного горючего или окислителя в зависимости от вида горючего и состава смеси. Однако характеристики горения смесей указанного выше вида околостехиометрического состава изучены значительно слабее.

В работах [19,20] экспериментально изучено влияние фторированных углеводородов на дефлаграционное горение смесей C_2H_4 – воздух в трубе. Исследованы такие агенты как CHF_3 , C_2HF_5 , CHF_2Cl , $C_2H_2F_4$, CHF_4Cl , $C_3H_2F_6$, C_3HF_7 , C_4F_{10} , и другие. При малых добавках некоторых из перечисленных фторированных углеводородов имело место промотирование горения бедных (коэффициент избытка горючего $\phi = 0,75$) этиленовоздушных смесей, проявившиеся в повышении давления в ударной волне почти в 2 раза. При этом агенты с наличием водородных атомов более эффективны в повышении давления в ударной волне, чем полностью фторированные углеводороды. В работах [22-24] экспериментально исследована флегматизация газоздушных смесей фторированными углеводородами, а также способность этих агентов распространять пламя без наличия в смеси каких-либо иных горючих газов и паров.

Необходимо отметить также выполненные в последние годы исследования влияния фторированных углеводородов на пламена [25-28]. В работе [25] выполнены исследования по оценке возможности расчетной оценки огнетушащей способности фторированных углеводородов (НFC). Выявлено, что химическое влияние НFC на пламена невелико по сравнению с бромхладонами, а для CF_4 химическое влияние вообще отсутствует. В работе [26] изучено ингибирующее влияние $C_3H_2F_3Br$ (2-

ВТР) на пламена CH_4 – воздух по сравнению с фторированными углеводородами. В работе [27] проведено исследование влияния добавок паров воды на горение углеводородов в присутствии фторированных добавок. Выполнено численное моделирование горения CH_4 , C_2H_4 и C_3H_8 в присутствии C_2HF_5 . Показано, что небольшие добавки паров воды (до 4 % (об.)) увеличивают температуру горения на 100-150 К и концентрацию HF в продуктах горения. В работе [28] экспериментально изучено влияние фторированных углеводородов на горение паров диметилового эфира в воздухе.

В связи с вышеизложенным настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию характеристик горения околостехиометрических смесей водорода и метана в окислительных средах, представляющих собой смеси кислорода и азота с различным содержанием O_2 , в присутствии фторированных углеводородов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили на установке «Вариант», описанной ранее [29, 30]. Основу ее составляет реакционный сосуд сферической формы из нержавеющей стали вместимостью 4,2 дм³. Установка включает в себя также систему газоприготовления, обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда и подачу в него отдельных компонентов газовой смеси. Зажигание газовых смесей осуществляли в центре реакционного сосуда пережиганием нихромовой проволоочки диаметром 0,3 мм электрическим током при подаче напряжения 42 В. Это позволяло существенно снизить уровень наводок по сравнению со случаем высоковольтного разряда при использовании электрической искры. В качестве горючего газа использовали водород и метан, в качестве флегматизаторов – пентафторэтан C_2HF_5 , трифторметан CHF_3 и перфторбутан C_4F_{10} . Смеси готовили непосредственно в реакторе по парциальным давлениям следующим образом. В вакуумированный до остаточного давления не выше 0,5 кПа реакционный сосуд напускали требуемые количества горючего газа и флегматизатора. При изучении горения в воздухе далее подавали воздух, доводя давление в реакционном сосуде до атмосферного.

Зажигание осуществляли по прошествии не менее 5 мин после завершения напуска компонентов, что является достаточным для удовлетворительного перемешивания. Давление в реакционном сосуде в процессе распространения пламени регистрировали пьезодатчиком с

постоянной времени не более 10^{-6} с. Сигнал с датчика подавали на аналого-цифровой преобразователь и далее на компьютер. Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Определяли максимальное давление взрыва ΔP_{max} , максимальную скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$, нормальную скорость горения S_{ui} . Методика определения значений S_{ui} , ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$ изложена в стандарте [31]. Нормальную скорость горения определяли обработкой полученных зависимостей «давление – время» при сгорании газовых смесей в реакционном сосуде. Методика определения S_{ui} заключается в численном моделировании сгорания газовой смеси в замкнутом сосуде и сравнении результатов расчета зависимости «давление – время» с экспериментальными данными и поиске оптимальных значений S_{ui} , при которых среднеквадратическое отклонение расчетных и экспериментальных данных минимально. Эта методика подробно описана и обоснована в работе [32], где показано, что критическое значение нормальной скорости горения с точки зрения выполнения условия применимости данной методики по числу Фруда составляет для установок лабораторного масштаба (объем сферической камеры 20 л) 7 см/с. Близкий результат получен в недавней работе [33].

Относительная погрешность определения ΔP_{max} не превышает 10 %, а $(dP/dt)_{max}$ и S_{ui} – 20 %.

Состав смесей, для которых определяли характеристики горения, находили следующим образом. При заданной концентрации флегматизатора C_d соответствующую величину содержания горючего (водорода или метана) C_f находим по формуле

$$C_f = \frac{100 - C_d}{1 + \frac{100}{C_{O_2}} \beta}, \quad (1)$$

где C_{O_2} – концентрация кислорода в окислительной среде, % (об); β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания горючего компонента до CO_2 и H_2O , считая флегматизатор инертным веществом ($\beta = n_C + n_H/4$, где n_C и n_H – число атомов С и Н в молекуле горючего).

Окислительная среда представляла собой смесь кислорода и азота с содержанием O_2 15, 20,6 (воздух) и 25 % (об.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены типичные полученные в эксперименте зависимости максимального давления взрыва ΔP_{max} от содержания

флегматизаторов C_d для околостехиометрических смесей водорода и метана при горении в окислительных средах с различным содержанием кислорода.

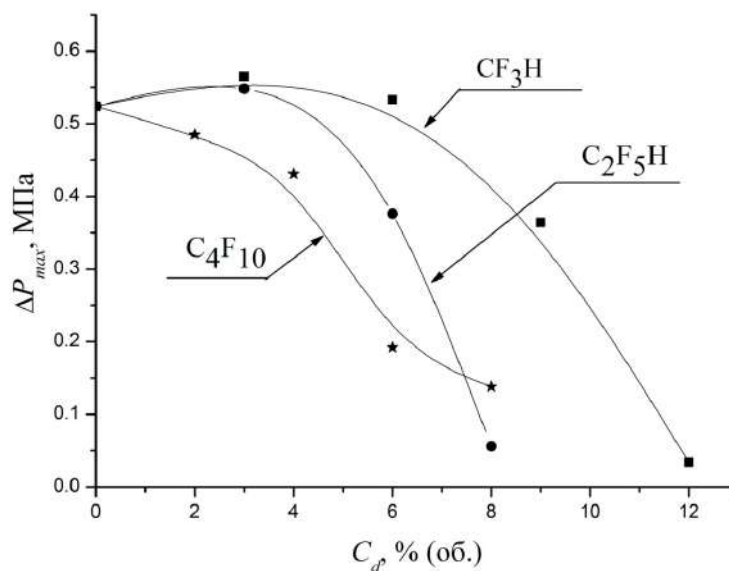


Рис. 1. Типичные зависимости максимального давления взрыва ΔP_{max} водорода от содержания флегматизатора C_d при концентрации кислорода в окислительной среде 15 % (об.).

Видно, что при относительно малых концентрациях флегматизатора (до 30-50% от концентрации в точке флегматизации – «пиковой» точке кривой флегматизации) величина ΔP_{max} достаточно слабо зависит от C_d , за исключением случая перфторбутана C_4F_{10} . Ход кривых $\Delta P_{max} - C_d$ для различных флегматизаторов и концентраций кислорода в окислительной среде качественно близок для различных случаев. В наиболее сильной степени влияние на максимальное давление взрыва оказывает перфторбутан, в наименьшей степени – трифторметан. При этом может иметь место небольшой рост ΔP_{max} с увеличением концентрации фторированного углеводорода. Были проведены термодинамические расчеты ΔP_{max} для случая добавок CHF_3 для условий, указанных на рис.1. Значения максимального давления взрыва составили 0,74, 0,79, 0,80, 0,81и 0,81 МПа для концентраций трифторметана 0, 3, 6, 9 и 12 %(об.) соответственно. Несмотря на заметные количественные отличия от экспериментальных данных, вызванных теплотерями, видна возможность увеличения максимального давления взрыва с ростом содержания добавки фторированного углеводорода.

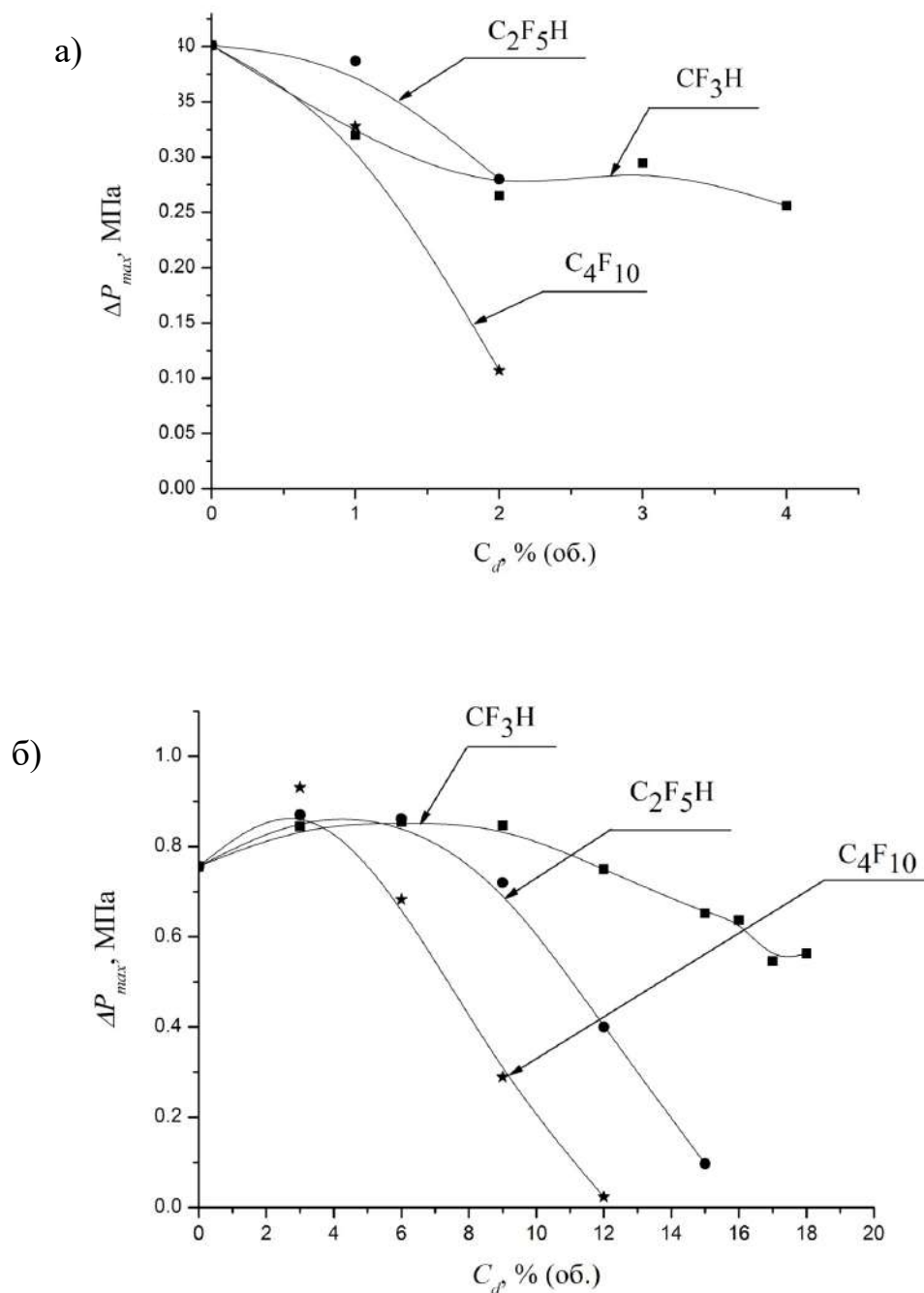
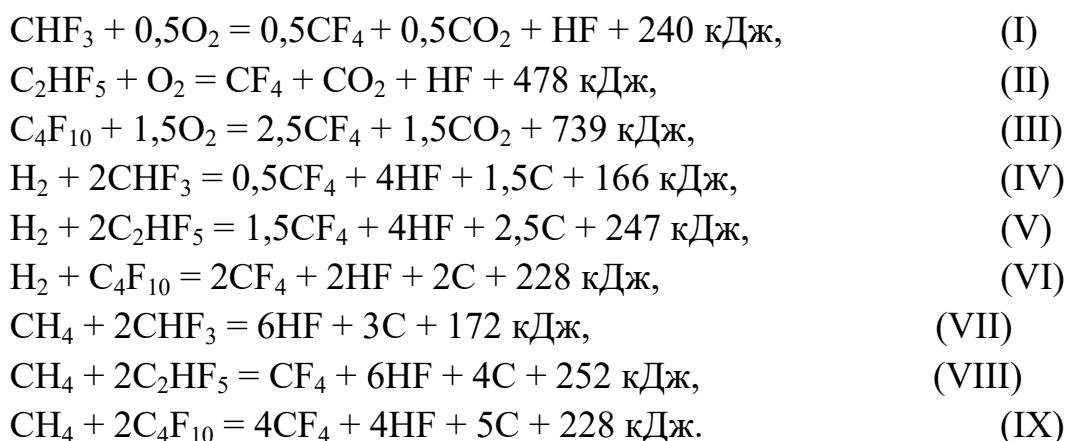


Рис. 2. Типичные зависимости максимального давления взрыва ΔP_{max} метана от содержания флегматизатора C_d при концентрациях кислорода в окислительной среде 15 (а) и 25 (б) % (об.).

Возникает вопрос, какими же химическими реакциями вызван рост ΔP_{max} при относительно небольших концентрациях фторированных агентов. Ответ на этот вопрос во многом дан в работах [14, 21], где показано, что брутто-реакции фторированных углеводородов с кислородом, водородом и метаном протекают с заметным тепловыделением:



Необходимо отметить, что повышение максимального давления взрыва ΔP_{max} с ростом содержания фторированного углеводорода в случае бедных околопредельных смесей происходит в значительно большей степени, чем для оклостехиометрических (настоящая работа) и богатых околопредельных смесей [14, 15, 21]. Поскольку двойственная роль фторированных углеводородов как дополнительных горючего и окислителя в бедных и богатых околопредельных смесей отмечена ранее [14, 15], данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что роль горючего при превращениях фторированных углеводородов во фронте пламени реализуется в большей степени, чем роль окислителя в богатых смесях. Качественно близкий результат о преобладающей роли фторированных углеводородов как дополнительного горючего в бедных смесях получен в работах [34, 35]. В этих работах показано, что смеси фторированных углеводородов с закисью азота способны распространять пламя при наличии небольших ($\sim 1\%$ (об.)) добавок водородсодержащих примесей (водород, метан). Таким образом, тепловыделение при превращениях фторированных углеводородов в смесях с окислителем играет существенную роль при распространении пламени даже при небольших ($\sim 1\%$ (об.)) добавках водородсодержащих горючих (например, водород, метан).

На рис. 3, 4 представлены зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ от концентрации флегматизатора C_d . В отличие от зависимости ΔP_{max} от C_d (рис. 1, 2) величина $(dP/dt)_{max}$ достаточно быстро (причем монотонно) уменьшается с ростом содержания флегматизатора, несмотря на то, что максимальное давление взрыва при малых C_d изменяется слабо. Указанная зависимость возможна лишь при уменьшении нормальной скорости горения с ростом концентрации флегматизатора, что и наблюдается в эксперименте (рис. 5). При этом проявляется ингибирующая способность фторированных углеводородов. Таким образом, вывод о том, обладает ли данное вещество ингибирующим

или промотрующим действием, зависит, в том числе, и от вида параметра, по которому оценивается это действие. Ингибирование может проявляться по одним параметрам (в нашем случае - $(dP/dt)_{max}$ и S_{ui}), а промотирование – по другим (в нашем случае - ΔP_{max}).

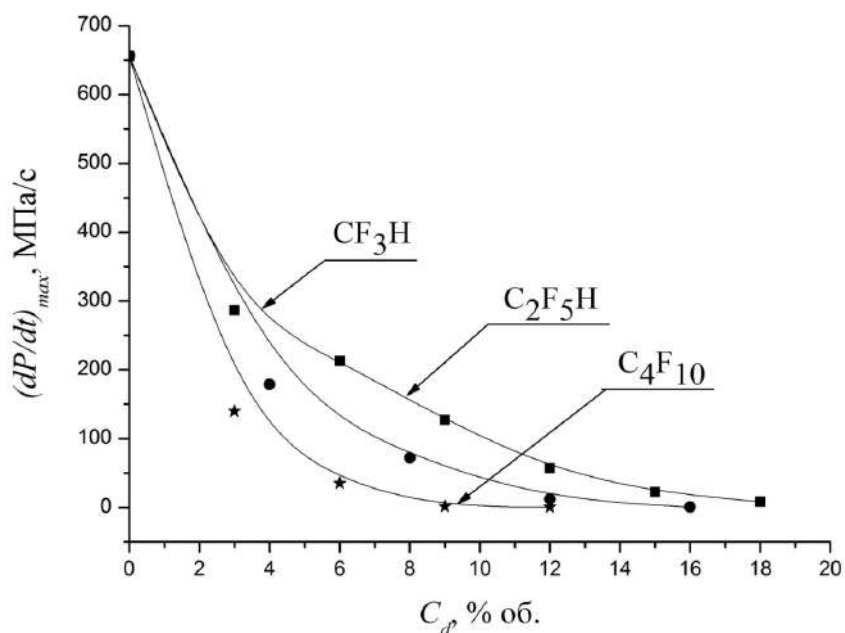


Рис. 3. Типичные зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ водорода от содержания флегматизатора C_d при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.).

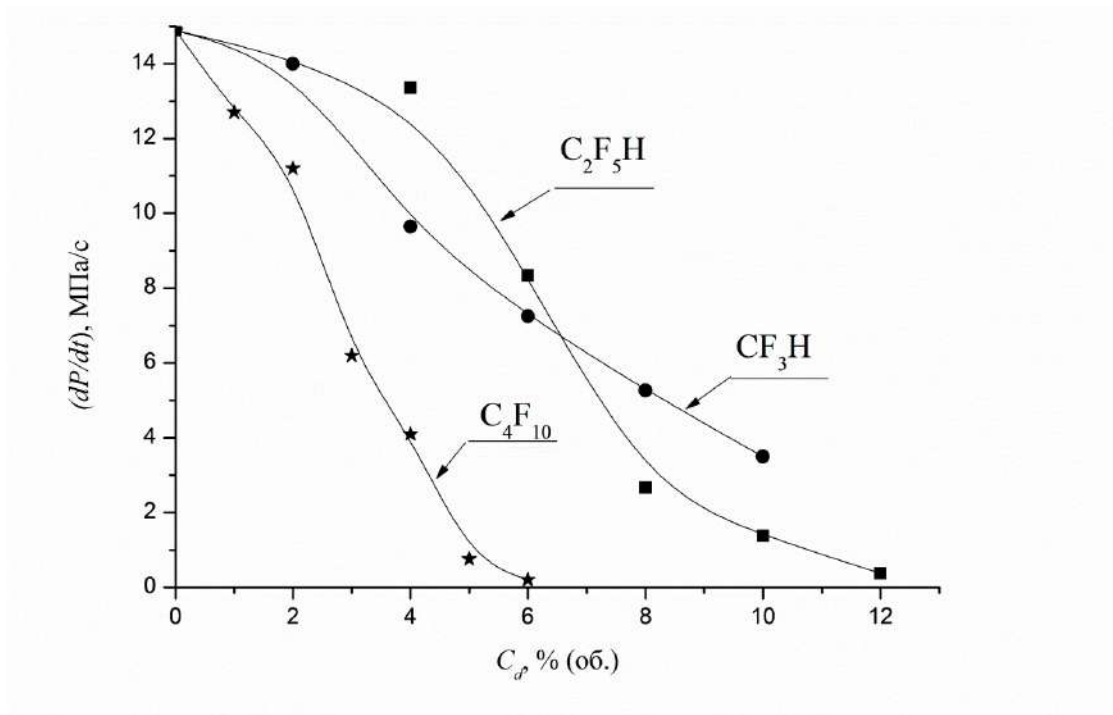


Рис. 4. Типичные зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ метана от содержания флегматизатора C_d при концентрации кислорода в окислительной среде 20,6 % (об.).

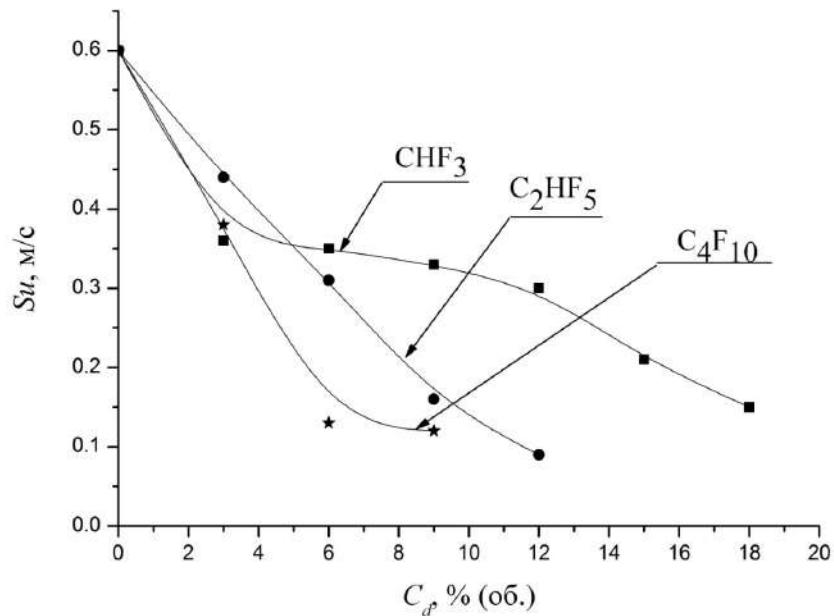
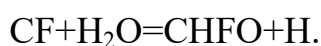
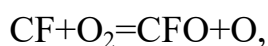
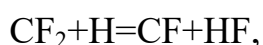
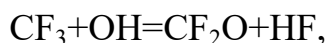
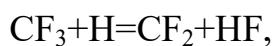
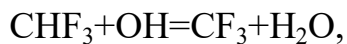
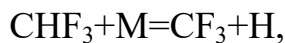
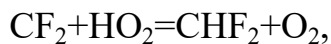
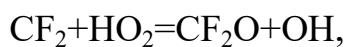
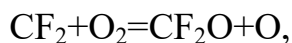


Рис. 5. Типичные зависимости нормальной скорости горения S_{ui} метана от содержания флегматизатора C_d при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.).

Как следует из представленных результатов, рассмотренные фторированные углеводороды обладают ингибирующим действием. Механизм этого воздействия характеризуется множеством элементарных реакций. Даже для простейшего из рассмотренных фторированных агентов – CHF_3 – механизм его влияния на пламя CH_4 – воздух достаточно сложен [36]:



Для C_2HF_5 и C_4F_{10} этот механизм, безусловно, гораздо сложнее, однако можно сделать качественный вывод, что чем больше молекула

фторированного углеводорода, тем сильнее его химическое воздействие на пламя. Это отмечено ранее в работе [37], в которой проведено обобщение существующих кинетических данных по химическим превращениям в пламени фторированных углеводородов. Было найдено, что процессы превращения фторзамещенных углеводородов в значительной степени сходны. При этом отмечены следующие особенности:

- исходный ингибитор расходуется в основном в реакциях с H_2O и OH , эффективность ингибирования зависит от соотношения между компонентами горючей смеси, при этом легче ингибируются богатые смеси по сравнению с бедными и стехиометрическими смесями;

- исходный ингибитор не регенерируется;

- продукты превращения исходного ингибитора активно взаимодействуют с радикалами H_2O и OH , в значительной степени определяя эффективность ингибирования. Для богатых смесей фторзамещенные углеводороды реагируют в основном с атомами H , для стехиометрических и бедных смесей – с радикалами OH и O ;

- процессы химического превращения фторированных углеводородов приводят к образованию большого количества фтористого водорода.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при отсутствии регенерации ингибитора высокая эффективность фторзамещенных углеводородов обусловлена не только реакциями самих фторированных агентов с активными центрами, но и промежуточных продуктов, образовавшихся в результате реакций указанных агентов. Чем крупнее молекула фторированного ингибитора, тем больше набор фторированных радикалов, которые, в свою очередь, реагируют с активными центрами. Это приводит к падению $(dP/dt)_{max}$ и S_{ui} .

Как отмечено выше, фторированные углеводороды обладают промотирующим действием, если его оценивать по параметру ΔP_{max} . Однако этот эффект существенно слабее, чем для бедных околопредельных смесей [14, 15, 21], и обусловлен для бедных смесей, по нашему мнению, реакциями (I) – (III), в которых фторированные углеводороды играют роль дополнительного горючего. Для околостехиометрических смесей, изученных в настоящей работе, наличие дополнительного горючего в виде фторированного углеводорода не играет существенной роли из-за сбалансированности данных составов по горючему и окислителю. Обращает на себя внимание тот факт, что при горении метана с уменьшением концентрации кислорода в окислительной среде с 25 до 15 % (об.) эффект возрастания ΔP_{max} исчезает (рис.2а, 2б).

Видно, что на рис.2б наблюдается монотонное снижение ΔP_{max} с ростом C_d . Это также свидетельствует о важности реакций (I) – (III).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияния содержания кислорода в окислительной среде, представляющей собой смесь O_2 и N_2 , на характеристики горения околостехиометрических смесей вида горючий газ (водород, метан) – окислительная среда – фторированные углеводороды (CHF_3 , C_2HF_5 , C_4F_{10}) в замкнутом сосуде. Определены такие характеристики горения, как максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость горения. Найдено, что фторированные углеводороды при малых концентрациях могут вызывать небольшое повышение максимального давления взрыва, в то время как максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость горения монотонно уменьшаются с ростом содержания фторированного углеводорода при всех содержаниях кислорода в окислительной среде. Дана качественная интерпретация полученных результатов, основанная на представлениях о конкуренции реакций фторированных углеводородов во фронте пламени с дополнительным к основной реакции горения тепловыделением и реакцией ингибирования.

Авторы выражают искреннюю признательность к.ф.-м.н. Кириллову И.А. за помощь в работе и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hamins A., Trees D., Chelliah H.K.* // *Combustion and Flame*. 1994. V.99. N 2. P.221.
2. *Linteris G.T., Truett L.* // *Combustion and Flame*. 1996. V.105. N 1/2. P.15.
3. *Takahashi K., Sekjuji Y., Inomata T.* // *Combustion Science and Technology*. 1994. V.102. N 1-6. P.213.
4. *Копылов С.Н., Кольцов С.А., Игумнов С.М.* // *Пожарная безопасность*. 2005. N 2. С.51.
5. *Баратов А.Н., Родин А.А., Ребристая О.П.* // *Пожарная безопасность*. 2005. N 6. С.76.
6. *Копылов С.Н., Кольцов С.А., Карпухин О.Н.* // *Пожарная безопасность*. 2005. N 4. С.79.
7. *Noto T., Babushok V., Hamins A., Truett L.* // *Combustion and Flame*. 1998. V.112. N 1/2. P.147.

8. *Babushok V., Noto T., Burgess D.R.F.* // Combustion and Flame. 1997. V.108. N 1. P.61.
9. *Leclerc V., Glaude P.A., Come G.M., Baronnet F.* // Combustion and Flame. 1997. V.109. N 2. P.285.
10. *Saito W., Saso Y.* // Proc. 5th International Symposium on Fire Safety Science. Melbourne: IAFSS, 1997. P. 901.
11. *Ohtani H.* // Proc. 7th International Symposium on Fire Safety. IAFSS. 2001. P.245.
12. *C. Liao, Y. Ogawa, Y. Saso* // Proc. 2nd International Seminar on Fire and Explosion of Substances and Venting of Deflagrations. Moscow: VNIPO, 1997. P.195.
13. *Holmstedt G., Andersson P., Andersson J.* // Proc. 4th International Symposium on Fire Safety Science. Ottawa: IAFSS, 1995. P.853.
14. *Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Навценя В.Ю. и др.* // Пожарная безопасность. 2003. N 3. С.42.
15. *Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Болодьян И.А. и др.* // Пожарная безопасность. 2006. N 1. С.21.
16. *Linteris G., Babushok V., Takahashi F., Katta V.* // Proc. 7th International Seminar. Research Publishing. 2013. P.443.
17. *Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Болодьян И.А. и др.* // Химическая физика. 2008. Т.27. N 7. С.72.
18. *Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю., Навценя В.Ю.* // Химическая физика. 2010. Т.29. N 9. С.42.
19. *Grosshandler W.L., Gmurchzuk G.W., Lowe D.L.* // Proc. 4th International Symposium on Fire Safety Science. Ottawa, IAFSS, 1995. P.925.
20. *Grosshandler W.L., Gmurchzuk G.W.* // Proc. 5th International Symposium on Fire Safety Science. Melbourne, IAFSS, 1997. P.853.
21. *Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu., Azatyan V.V., Navzenya V.Yu.* // Proc. 6th International Seminar on Fire and Explosion Hazards. Leeds, Research Publishing, 2010, P.621.
22. *Лисочкин Я.А., Позняк В.И.* // Физика горения и взрыва. 2005. Т.41, N 5. С.23.
23. *Лисочкин Я.А., Позняк В.И., Рыкунов В.А.* // Химическая физика. 1998. Т. 17. N 11. С.117.
24. *Лисочкин Я.А., Позняк В.И.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, N 2. С.19.
25. *Zhang S., Colket M.B.* // Proc. Combustion Institute. 2011. V.33. P.2497.

26. Babushok V.I., Linteris G.T., Burgess D.R., Baker P.T. // Combustion and Flame. 2015. V.162. P.1104.
27. Babushok V.I., Linteris G.T., Baker P.T. // Combustion and Flame. 2015. V.162. № 5. P.2307.
28. Zhang K., Meng X., Wu J. // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2014. V.29. P.138.
29. Шебеко Ю.Н., Корольченко А.Я., Цариченко С.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, N 1. С.32.
30. Shebeko Yu.N., Tsarichenko S.G., Korolchenko A.Ya. et al. // Combustion and Flame. 1995. V.102, N 4. P.427.
31. ГОСТ 12.1.044-89.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
32. Мольков В.В. Вентилирование газовой дефлаграции. Дис. на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: ВНИИПО, 1996.- 686с.
33. Kuznetsov M., Kobelt S., Grune J., Jordan T. // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. V.37. P.17580.
34. Шебеко А.Ю., Шебеко Ю.Н., Зубань А.В., Навценя В.Ю., Азатян В.В. // Химическая физика. 2014. Т.33, N 1. С.37.
35. Shebeko A.Yu., Shebeko Yu.N., Zuban A.V, Navzenya V.Yu. // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2013. V.26, N 6. P.1639.
36. Babushok V., Burgess D.R.F // Combustion and Flame. 1996. V.107, N 4. P.351.
37. Копылов С.Н., Кольцов С.А. // Пожарная безопасность. 2005. N2. С.56.

Microwave-controlled ignition, combustion and associated characteristics of ADN-based energetic ionic liquid propellant

Jian Cheng,^{1,2,3} Jinle Cao,^{1,2,3} Yinghua Ye,^{1,2,3} Ruiqi Shen,^{*1,2,3}

¹ Department of Applied Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

² Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT, Nanjing 210094, China

³ Institute of Space Propulsion, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

**Corresponding author, Email address: rqshen@njjust.edu.cn*

Abstract

At present, ADN-based ionic liquid propellant is the most promising unit propellant to replace hydrazine, due to high specific impulse, low toxicity and low cost. To overcome the problem of catalyst failure in heating process, the attention is turned to microwave, which could interact with the material holistically. Ionic liquids are natural microwave receptors on account of high polarity. In this work, the microwave controlled ignition and combustion of ADN-based propellant was first realized and systematically studied. ADN and [AMIM][DCA] were used as fuel and oxidant of liquid propellant respectively. The heat release and gas production of samples was greatly improved after mixing. The sample (ADN/[AMIM][DCA] 10%) was successfully ignited by microwaves, and the ignition delay time decreased rapidly with the increase of power and finally stabilized within a certain range. The extinguishment of sample was highly consistent with the input stop of microwave. This work further expands the application of ADN-based liquid propellant in space fuel and provide a new direction for the reform of liquid engines.

Keywords: ADN, ionic liquid, microwave ignition, controlled combustion

1. Introduction

With the increasing concern on environment and human safety, hydrazine has gradually failed to meet the requirements of green propellant due to its low specific thrust, high toxicity, inflammability and explosive [1–3]. Therefore, researchers have been trying to find and develop green liquid propellants with excellent performance that can replace hydrazine. Ionic liquid (IL) is a kind of salt, which usually in liquid form at low temperatures (below 373 K). At present, IL is the most promising unit propellant to replace hydrazine. Among them, ADN-based IL propellants have attracted wide attention for its specific impulse, low toxicity and low cost [4,5].

The continuous progress of space exploration also puts forward higher requirements for propellant ignition methods. Currently, catalytic combustion is mostly used in ADN-based liquid space engines [6,7]. To overcome the problem of catalyst failure in heating process, the attention is turned to microwave. Microwave ignition has received much attention in recent years. Microwaves could interact with the material as a whole, which allows non-contact, selective and energy adjustable activation. To

date, the possibility of microwave ignition of liquid energetic materials has not been explored. Liquid materials are natural microwave receptors on account of excellent polarity, which could rotate hundreds of millions of times per second at typical microwave frequency (2.45 GHz) [8,9]. Many studies have been carried out on the synthesis of organic compounds or nanomaterials by microwave assisted in ILs [10,11]. The produced heat is transferred from inside to outside, so the material could be heated quickly and evenly during microwave radiation, and the safety is also greatly improved.

In this work, two kinds of ionic liquids: ADN and 1-allyl-3-methylimidazolium dicyandiamide ([AMIM][DCA]) are used as fuel and oxidant of liquid propellant respectively. The microwave ignition possibility and performance of ADN-based propellants was investigated for the first time by varying the ratio between fuel and oxidizer in a customized single mode resonator. The ADN-based propellant was prepared by one-step ultrasonic dispersion. The thermal performance of samples was characterized by thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC). The ignition, combustion and extinguishment process of ADN-based propellants was analyzed by photodetectors and high-speed camera.

2. Experimental Section

2.1. Chemical precursors

Ammonium dinitramide (ADN; 74 wt%) solution was provided by Liming Research Institute of Chemical Industry. The ionic liquid ([AMIM][DCA]) was purchased from Shanghai Dibai Biotechnology Co., Ltd. All the materials were used as received.

2.2. Preparation of ADN-based IL propellant

ADN-based liquid propellant consists of ADN, [AMIM][DCA], and solvent (H₂O), where ADN acts as the oxidant and [AMIM][DCA] acts as the fuel in the liquid propellant. The volume ratio of [AMIM][DCA] in solution was changed to 0%, 10%, and 20% respectively. For a typical ADN/[AMIM][DCA] 10% (2 mL) preparation process, 1.8 mL ADN solution and 0.2 mL [AMIM][DCA] solution was mixed via pipette. Then, the mixed solution was sonicated for 0.5 h to get the targeted ADN-based liquid propellant.

2.3. Characterization methods

The TG-DSC was carried out for ADN, [AMIM][DCA], ADN/[AMIM][DCA] 10% and ADN/[AMIM][DCA] 20%. The TG-DSC apparatus consisted of a STA 449F3 Regulus Thermogravimetric Analyzer (Netsch Instruments), and an OMNISTAR (PFEIFFER, Germany) mass spectrometer, which could simultaneously detect the thermal behavior of ADN-based liquid propellant and identify the gases evolved upon heating.

The thermal analyses were conducted in a temperature range of 30 - 600°C, at a heating rate of 20 °C.min⁻¹, under a flow of argon (20 mL.min⁻¹). In these trials, samples of approximately 5 mg were placed in aluminum crucible with a pin hole. After each measurement, the measured sample was replaced with a new one.

2.4. Microwave controlled ignition studies

The microwave ignition system consists of a high power solid microwave generator (continuous microwaves, ranging from 1-1500 W), a circulating water isolator, a dual directional coupler, a three stub tuner, a custom single mode resonator and a sliding short circuit, as shown in Fig.1. The entire ignition device is closed to microwaves, which will not leak into the air. The microwave is propagated in a TE₁₀ resonant mode in the resonator [12].

Before the experiment, the sample was put on the substrate and the power meter was connected to the dual directional coupler to view the output and reflected power in real time on it. By controlling the height of the stubs on the three stub tuner, the electromagnetic field in the resonator can reach the maximum impedance match with the sample. The single mode resonator was converted from a WR340 waveguide and windows were reserved on the side for photographing, lighting and detecting optical signals.

For each experiment, the sample was squeezed into a quartz tube, which was put on a ceramic substrate. The ignition and subsequent combustion process of samples was recorded by a high-speed camera (Mini UX50, Fastcam) operated at 5,000 frames per second (fps). The optical signal emitted from ignition and combustion was collected by a photoelectric sensor (DET08CFC/M, Thorlabs), which could convert the optical signal to voltage signal. Combining the voltage signal output monitored by an oscilloscope (44Xs, LeCroy) while the microwave generator energized, the ignition delay time (ID) of the sample could be obtained.

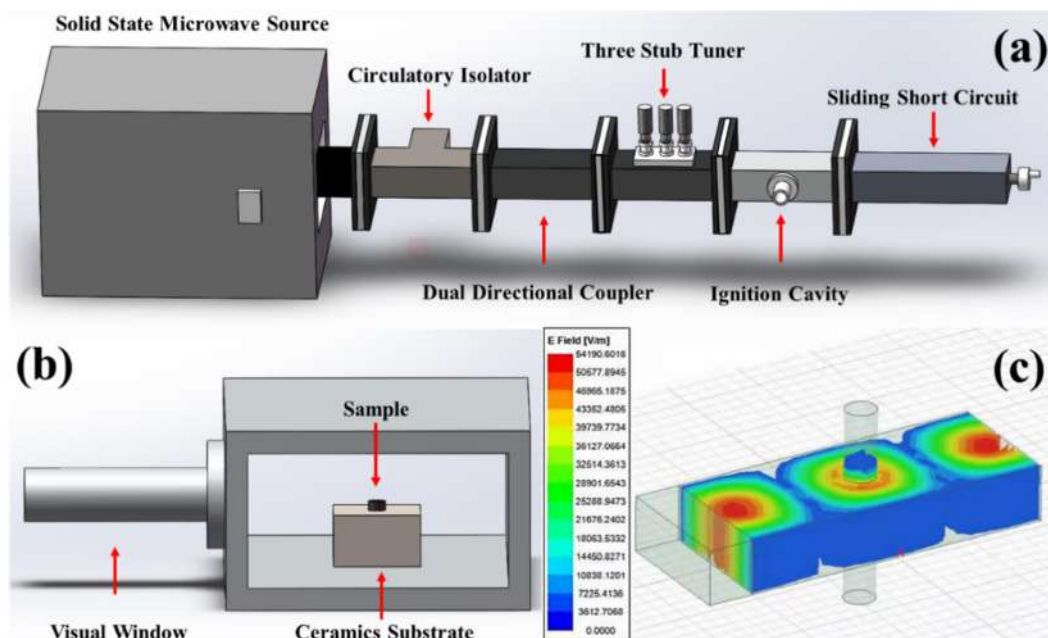


Figure 1. (a) diagram of single mode resonator ignition device; (b) the placement of sample in the ignition cavity (c) the simulation results of electric field in resonator *via* Ansys HFSS

3. Results and Discussion

3.1. FTIR and Thermal decomposition process

The ionic structural formulas of ADN and [AMIM][DCA] are shown in the Fig.2a-b. To further characterize the functional groups existing in the two ionic liquid, FTIR was utilized to testify, and the result is shown in Fig. 2c-e. As for pure ADN (Fig. 2c), the peaks at 3150 cm^{-1} , is attributed to the broad N-H stretch in NH_4^+ [13,14]. The peaks at 1400 cm^{-1} demonstrate the presence of the NO_2 group, which is consistent with previous work [15, 16]. The $\nu_s\text{ C}\equiv\text{N}$, $\nu_s\text{ N-C} + \nu_{as}\text{ N-C}$, and $\nu_{as}\text{ C}\equiv\text{N}$ were observed at 2234 , 2190 and 2125 cm^{-1} in the FTIR curve of [AMIM][DCA], which also verified in previous work (Fig. 2d) [17]. Besides, the FTIR curve of ADN/[AMIM][DCA] 10% didn't show significant changes compared with two raw materials, indicating that the mixed solution was stable (Fig. 2e).

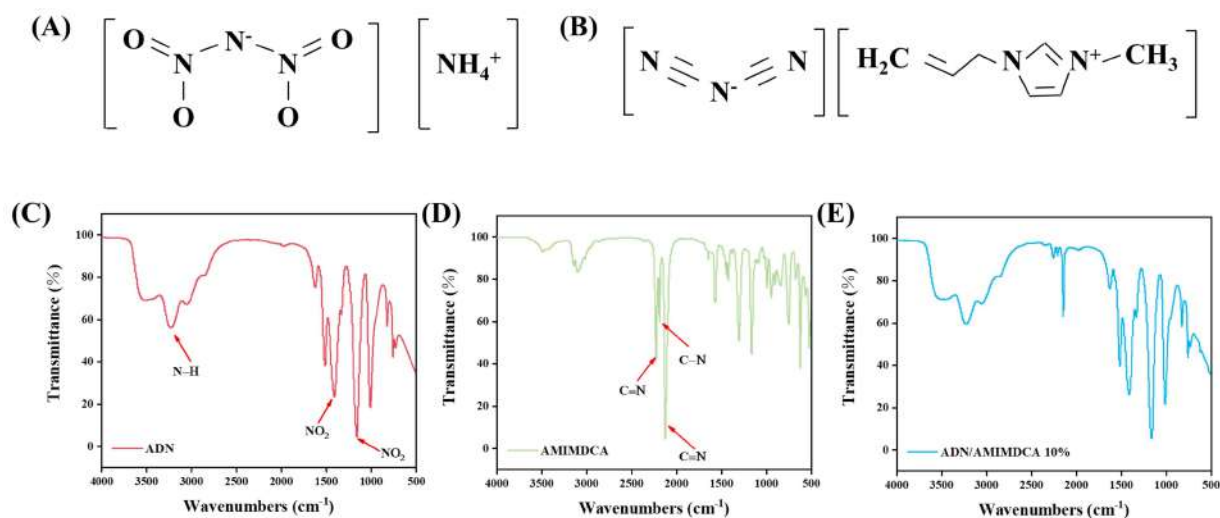


Figure 2. (a) the ionic structure formula of ADN; (b) the ionic structure formula of [AMIM][DCA]; (c) FTIR pattern of ADN; (d) FTIR pattern of [AMIM][DCA]; (d) FTIR pattern of ADN/[AMIM][DCA] 10%

The TG-DSC curves of the four samples are shown in Fig.3 and Table.1. The exothermic peak of ADN decomposition is earlier than that of [AMIM][DCA]. For [AMIM][DCA] solution, there was one exothermic peak appeared ranged from 250°C to 320°C , with a peak temperature of 294.93°C and the observed energy release was $92.50\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Meanwhile, there was a mass loss of 43.79% in the corresponding TG curve. As for ADN solution, an endothermic peak with a 9.79% mass loss was first observed, which was also due to the slow gasification of water. There was a subsequent exothermic peak ranged from 154.2 to 235.2°C , which associated with a 60.63 mass loss. The peak temperature of the exothermic peak was 187.04°C and the energy release was $187.04\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Based on a large number of previous studies, the main pyrolysis process of ADN can be divided into two steps. The first reaction in the pyrolysis process is the decomposition of ADN into NH_4NO_3 and the release of N_2O . The second

reaction is that NH_4NO_3 releases N_2O and H_2O through thermal interpretation at high temperature [18,19]. The second reaction corresponds to the 266°C peak in the DCS curve, which is more obvious in the MS curve.

When ADN and [AMIM][DCA] are mixed, the main exothermic peak is only a few degrees behind the ADN. However, the heat release has been greatly improved. For ADN/[AMIM][DCA] 10 %, there was only one large exothermic peak was observed between 150.8°C and 226.7°C, with a peak temperature of 294.93°C. The observed heat release was $501.26 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ and almost twice the heat released by ADN. Meanwhile, there was a mass loss of 89.88 % in the corresponding TG curve indicating that the reaction was relatively thorough. The peak temperature was 197.21 °C when the addition of [AMIM][DCA] was 20%, which was later than that of 10%. The associated mass loss was reduced to 73.40%, meaning the reduction of reaction degree.

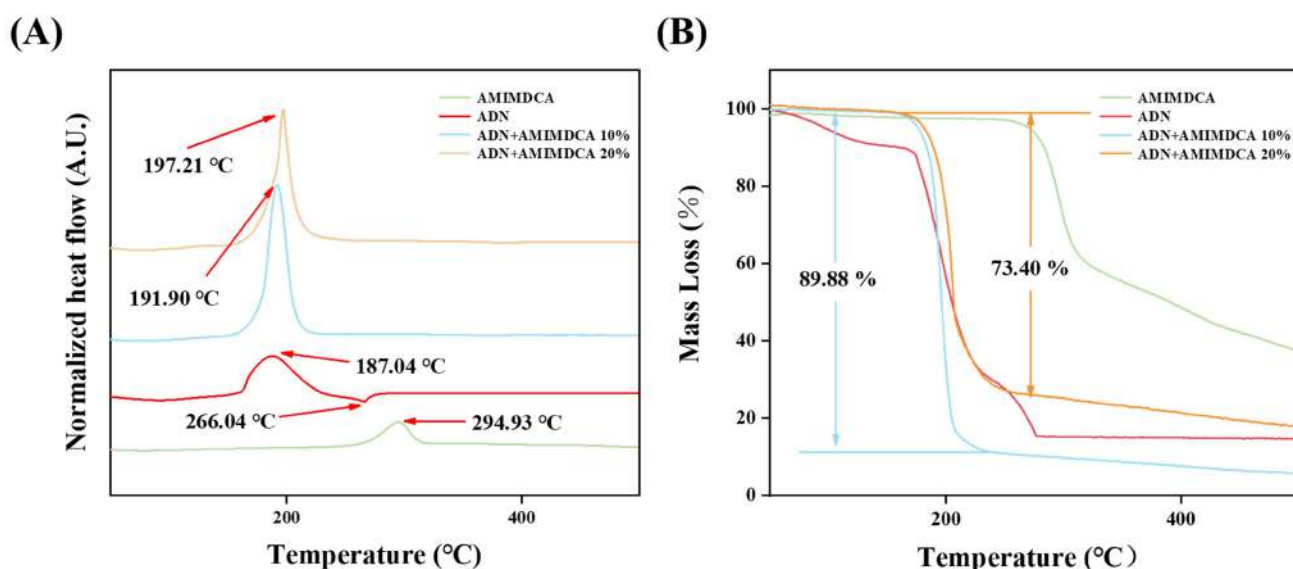


Figure 3. (a) the DSC thermograms of four samples ([AMIM][DCA], ADN, ADN/[AMIM][DCA] 10% and ADN/[AMIM][DCA] 20%); (b) the corresponding TG curve of four samples

Based on the slight shift of the exothermic peak, it can be inferred that the reaction process after mixing ADN and [AMIM][DCA] is: with the increase of environment temperature, the pyrolysis reaction first occurs in ADN. The decomposition reaction will release a lot of heat at the same time, which will be transferred to the surrounding environment and quickly reach the decomposition temperature of [AMIM][DCA] [20]. Then, [AMIM][DCA] begins to decompose into gas, and the heat released will in turn promote the continued decomposition of ADN. As the reaction proceeds, a large number of gas decomposition products will gather above the sample. This mutual promotion reaction process improves the reaction rate and lays the foundation for the subsequent microwave ignition experiment.

Table 1. Decomposition characteristics of samples

Material	Heat release (J/g)	Peak temperature (°C)	Mass loss of main peak (%)
[AMIM][DCA]	92.50	295.13	55.61
ADN	273.05	188.44	60.63
ADN/[AMIM][DCA] 10%	501.26	192.09	89.88
ADN/[AMIM][DCA] 20%	423.15	197.21	73.40

3.2. Microwave ignition and combustion characteristics

To evaluate the feasibility of microwave ignition of ionic liquids, samples (0.02 mL) were placed on the ceramic substrate for microwave irradiation within the power range of 200 - 900 W. The results show that only ADN/[AMIM][DCA] 10% could be ignited by microwave. The ignition and combustion conditions of samples were not the same under different power. As shown in Fig.6, it can be roughly divided into three cases, taking 200 W, 400 W and 600 W for examples. At low power (200 W), although the sample was ignited by microwaves, the input energy cannot propagate the flame to form a stable combustion (Fig 4a). Therefore, there was only one spike in the curve corresponding to the optical signal.

When the power rose to 400 W, it changes to a stable combustion after the sample is ignited by microwave, and the intensity of the light signal drops rapidly and forms a steady horizontal line (Fig 4b). As for power at 600 W, the system will heat up and boil violently, with many small droplets being sprayed out (Fig 4c). These droplets will also be ignited under microwave radiation, resulting in many small peaks on the curve at the combustion stage. Meanwhile, this phenomenon will intensify with the increase of power, and the combustion stage will become more unstable.

The relationship between ignition delay time of ADN/[AMIM][DCA] 10% and the power was explored, and the step size was set 100 W for each trial (Fig.4b and table 2). It can be seen that the ignition delay time decreased rapidly with the increase of power and finally stabilized in a certain range. When the power was 200 W, the average ignition delay time was 840 ms. When the power was increased to 900 W, the ID was reduced to 203.3 ms.

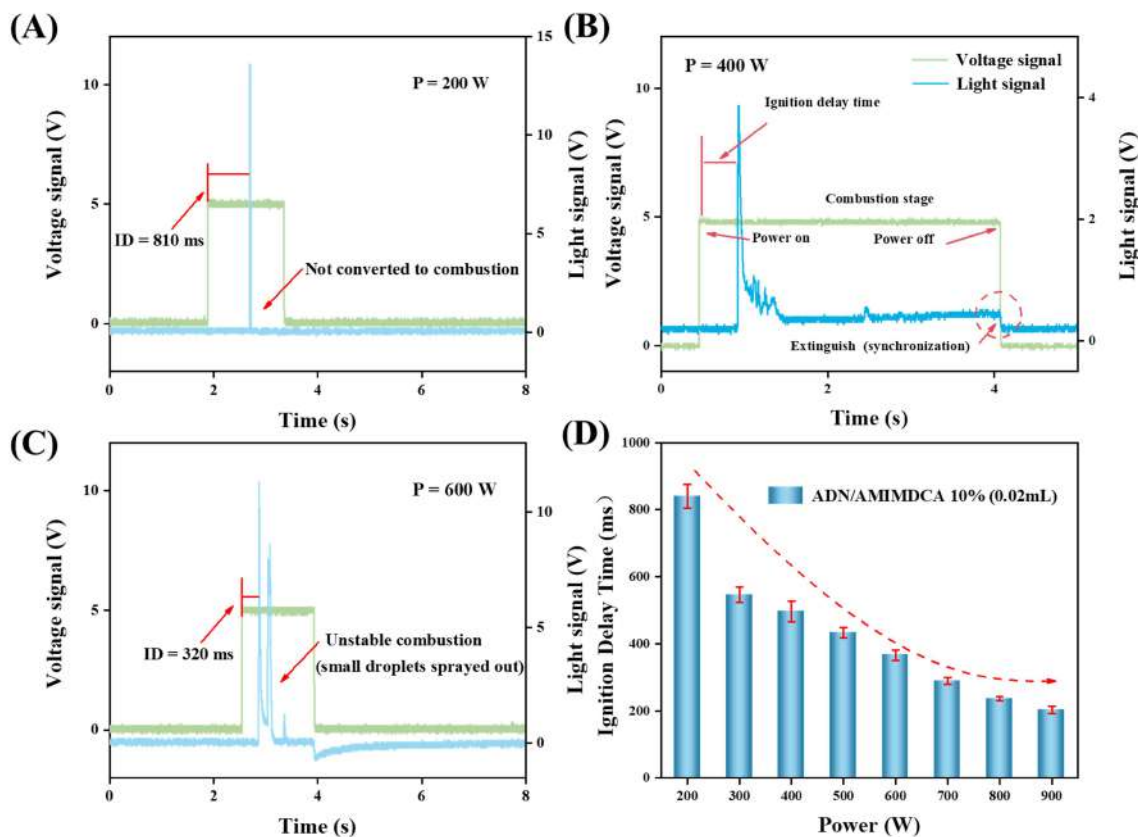


Figure 4. (a-c) the representative ignition delay diagram of ADN/[AMIM][DCA] 10% at different power (200, 400 W, 600W); (b) the ignition delay time at different power

Table 2. the ignition delay time of ADN/[AMIM][DCA] 10% at different power (0.02 mL)

Material	200 W	300 W	400 W	500 W	600 W	700 W	800 W	900 W
ADN/[AMIM][DCA] 10%	840.0± 34.64	546.67± 23.09	496.67± 30.55	433.33± 15.27	366.67± 15.27	290.0± 10.0	236.67± 5.77	203.33± 11.55

To further study the ignition mechanism, the ignition process of ADN/[AMIM][DCA] 10% under different power was photographed by high speed camera, and the result is shown in Fig.5 (a-c) (600, 700 and 800 W). It can be seen that the ignition delay time decreased from 396.0 ms (600 W) to 229.2 ms (800 W), which was consistent with the waveform recorded by the oscilloscope. Due to high frequency vibration of ions and water molecules, and resistance heating, the sample heated up rapidly and bubbles were generated continuously in the solution, forming a liquid-gas layer. This layer is also called the “foam layer” by many previous research [21]. It could be observed white fine powder particles near the flame area, which was caused by rapid evaporation, decomposition, degradation and recombination of ADN and [AMIM][DCA] decomposition products. The heating process of sample was accelerated as the power increased. Ignition occurs when the concentration of oxidizing and

reducing gases accumulated to a certain degree, which is the same ignition mechanism as the composite propellants. The whole combustion process is like “mushroom cloud”. The foam layer below continuously generates gas and a lot of heat under the microwave radiation. Ignition and combustion of ADN-based propellant can no longer be maintained, when microwave input is stopped. The sample begins to extinguish and the flame moves upward gradually.

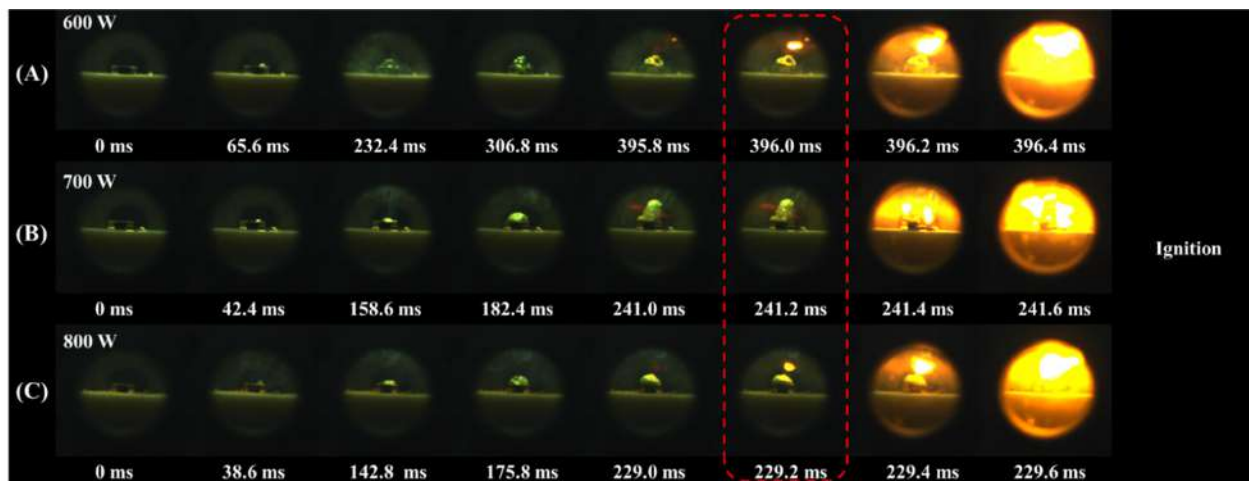


Figure 5. (a-c) the ignition process of ADN/[AMIM][DCA] 10% at different power (600, 700, 800 W)

4. Conclusions

In this work, the microwave controlled ignition and combustion of ADN-based IL propellant was first realized and systematically studied. ADN and [AMIM][DCA] were used as fuel and oxidant of liquid propellant respectively. The thermal performance of the samples was greatly improved, after mixing ADN and [AMIM][DCA]. The sample (ADN/[AMIM][DCA] 10%) was successfully ignited by microwaves, and the ignition delay time decreased rapidly with the increase of power and finally stabilized within a certain range. The results of high speed camera show that the sample vaporized and decomposed rapidly under microwave radiation, and a foam layer was formed above the solution in the process. In summary, the successful realization of microwave controlled ignition, combustion and extinguishment of ADN-based ionic liquid propellant will further expand the application of ADN based propellant in space fuel and provide a new direction for the reform of liquid engines.

References

- [1] N. Boman, M. Ford, Reduced Hazard Propellant--Propulsion System Impact, ESA Special Publication, 2004.
- [2] V. Bombelli, D. Simon, J.-L. Moerel, T. Marée, Economic Benefits of the Use of Non-Toxic Mono-Propellants for Spacecraft Applications, in: 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, American Institute of Aeronautics and Astronautics, n.d. <https://doi.org/10.2514/6.2003-4783>.

- [3] E.W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, Applications*, 2 Volume Set, John Wiley & Sons 2001.
- [4] J. Hall, *Advances in spacecraft technologies*, BoD–Books on Demand, 2011.
- [5] Y. Ide, T. Takahashi, K. Iwai, K. Nozoe, H. Habu, S. Tokudome, Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion, *Procedia Engineering*. 99 (2015) 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.543>.
- [6] J. Chen, G. Li, T. Zhang, M. Wang, Y. Yu, Experimental investigation of the catalytic decomposition and combustion characteristics of a non-toxic ammonium dinitramide (ADN)-based monopropellant thruster, *Acta Astronautica*. 129 (2016) 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2016.09.027>.
- [7] Y.-S. Yu, G.-X. Li, T. Zhang, J. Chen, M. Wang, Effects of catalyst-bed's structure parameters on decomposition and combustion characteristics of an ammonium dinitramide (ADN)-based thruster, *Energy Conversion and Management*. 106 (2015) 566–575. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.09.036>.
- [8] D.M. Pozar, *Microwave engineering*, John Wiley & Sons, 2011.
- [9] S.A. Galema, *Microwave chemistry*, *Chemical Society Reviews*. 26 (1997) 233–238. <https://doi.org/10.1039/cs9972600233>.
- [10] R. Martínez-Palou, Ionic Liquid and Microwave-Assisted Organic Synthesis: A “Green” and Synergic Couple, *Journal of the Mexican Chemical Society*. 51 (2007) 252–264.
- [11] R. Martínez-Palou, Microwave-assisted synthesis using ionic liquids, *Mol Divers*. 14 (2010) 3–25. <https://doi.org/10.1007/s11030-009-9159-3>.
- [12] W. Cha-um, P. Rattanadecho, W. Pakdee, Experimental analysis of microwave heating of dielectric materials using a rectangular wave guide (MODE: TE₁₀) (Case study: Water layer and saturated porous medium), *Experimental Thermal and Fluid Science*. 33 (2009) 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2008.11.008>.
- [13] M.J. Rossi, J.C. Bottaro, D.F. McMillen, The thermal decomposition of the new energetic material ammoniumdinitramide (NH₄N(NO₂)₂) in relation to Nitramide (NH₂NO₂) and NH₄NO₃, *Int. J. Chem. Kinet*. 25 (1993) 549–570. <https://doi.org/10.1002/kin.550250705>.
- [14] H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, H. Habu, A.J.S. Miyake, T.o.E. Materials, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, 72(5-6) (2011) 131-135.
- [15] H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *Journal of Energetic Materials*. 18 (2000) 123–138. <https://doi.org/10.1080/07370650008216116>.
- [16] Y. Wang, F. Li, Y. Shen, C. Wang, Z. Zhang, J. Xu, Y. Ye, R. Shen, Fabrication of high electrostatic safety metastable Al/CuO nanocomposites doped with nitro-functionalized graphene with fast initiation ability and tunable reaction performance, *Combustion and Flame*. 233 (2021) 111580. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111580>.

- [17] J. Wei, J. Miao, L. Li, Y. Zhang, P. Gao, D. Fang, D. Lu, Thermodynamic properties of binary systems containing 1-allyl-3-methylimidazolium dicyanamide [Amim][DCA] with short chain alcohols and prediction of surface tension based on molar surface Gibbs free energy, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 134 (2022) 104319. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104319>.
- [18] H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *Journal of Energetic Materials*. 18 (2000) 123–138. <https://doi.org/10.1080/07370650008216116>.
- [19] Y. Wang, F. Li, Y. Shen, C. Wang, Z. Zhang, J. Xu, Y. Ye, R. Shen, Fabrication of high electrostatic safety metastable Al/CuO nanocomposites doped with nitro-functionalized graphene with fast initiation ability and tunable reaction performance, *Combustion and Flame*. 233 (2021) 111580. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111580>.
- [20] T.B. Brill, P.J. Brush, D.G. Patil, Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature, *Combustion and Flame*. 92 (1993) 178–186. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90206-I](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90206-I).
- [21] R. Yang, P. Thakre, V. Yang, Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Dinitramide (Review), *Combust Explos Shock Waves*. 41 (2005) 657–679. <https://doi.org/10.1007/s10573-005-0079-y>.

Permeate combustion of 3D printed polymer grain for hybrid rocket engine

Xiaodong Yu^{1,2,3}, Hongwei Gao^{1,2,3}, Hongsheng Yu^{1,2,3} and Ruiqi Shen^{1,2,3,*}

¹ Department of Applied Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

² Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT, Nanjing 210094, China

³ Institute of Space Propulsion, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

**Corresponding author, Email address: rqshen@njust.edu.cn*

Abstract

The concept of penetrative combustion is an innovative idea to increase the regression rate of hybrid propulsion fuel. However, a fracture phenomenon occurs when the fuel grains with low infill density are burned. In order to solve this problem, four kinds of fuel grains with different infill density gradients were designed and prepared. The combustion test results show that the T252550, T333333 and T334520 fuel grains do not fracture and that they all show a different increase in regression rate, where the regression rate of T333333 increased by 103.4% at $G_{ox} = 120 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, compared with the ABS fuel grains with 100% infill density.

Keywords: combustion, hybrid rocket engine, polymer grain, 3D printing technology

1. Introduction

In recent years, the growing interest in space exploration has led to a greater demand for rocket development and higher requirements [1-3]. Hybrid rocket motors have good potential for aerospace applications due to their high safety, low cost, low pollution and adjustable on/off capability [4-6]. 3D printing technology does not need to take into account the structural complexity of the model and allows the freedom to design the desired structure, making it an ideal alternative to traditional manufacturing methods [7-10].

In a previous study, a series of fuel grains were prepared by 3D printing and tested for combustion, and penetrative combustion was found that could increase the regression rate of fuel [11]. The concept of penetrative combustion is inspired by the inherent characteristics of 3D printing. During printing, some small pores are inevitably created, and these pores allow a large influx of oxidant into the fuel grains, allowing combustion to occur from the inside of the fuel grains, increasing the combustion surface area and enhancing the regression rate. However, in our research, we found that when the infill density of the fuel grain is low to a certain extent, the

fuel grain will be fractured, which we do not want to see. In order to solve this problem, we prepared several fuel grains with different infill density gradients and found a charge structure suitable for fuel combustion without fracture.

2. Experimental set

Compressive strength tests were determined by UTM5105GD at 1mm/min. All fuel grains were manufactured by 3D Raise Pro2 as cylinders with a hole in the center (outer diameter:16 mm, inner diameter: 4.5 mm, length: 30 mm). Specific data are shown in Table 1. The fuel grains are shown in Figure 1. The combustion experimental setup, as shown in Figure 2, is a 2D radial combustion test setup, which is similar to the one at SPLab, Politecnico di Milano. Gaseous oxygen (G_{O_2}) is injected as an oxidizing agent into the combustion chamber via an upper-end injector at a flow rate of 3 g/s. Gaseous nitrogen (GN_2) provides pressure to the chamber and terminates the combustion of the fuel grain. The pressure in the combustion chamber is controlled at 1 MPa by means of a pressure controller and four solenoid valves. Laser radiation ignition is used in this experiment. A Nd^{2+} :YAG solid-state pulsed laser with a wavelength of 1064 nm was used as the radiation source to ignite the B/ KNO_3 ignition composition at the center hole of the fuel grain, thus igniting the inner surface of the fuel grain. Images of the fuel burning were captured by a high-speed camera at 500fps/s.

Table 1. Density gradient for each sample (Radius length ratio).

Samples	Infill density 60% (%)	Infill density 80% (%)	Infill density 100% (%)
T252252	25.2	22.6	52.2
T333333	33.9	33.0	33.0
T512424	51.3	24.3	24.3
T334520	33.9	45.2	20.9
T100	0	0	100



Figure 1. Fuel grains with different infill density gradients. From left to right: T100, T252252, T333333, T512424, T334520.

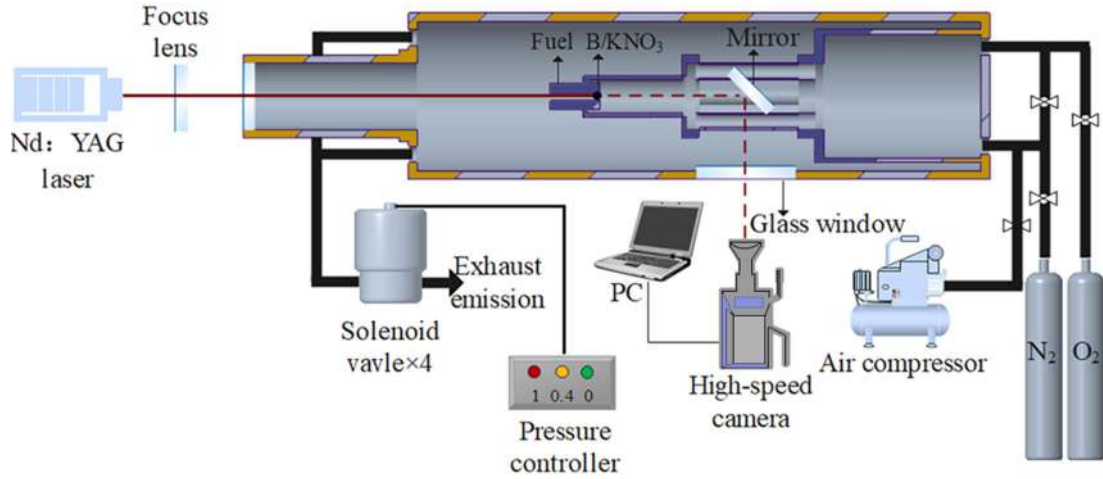


Figure 2. Hybrid combustion test system.

The relationship between the end diameter change $D(t) - D(t_0)$ and time $(t - t_0)$ during fuel combustion meets the power function:

$$D(t) - D(t_0) = a_D(t - t_0)^{n_D} \quad (t > t_0) \quad (1)$$

The regression rate of the fuel, r_f can be obtained by differentiating the time by the change in diameter of the regression end face of the fuel:

$$r_f(t) = \frac{1}{2} \frac{d(D(t) - D(t_0))}{dt} = \frac{1}{2} a_D n_D (t - t_0)^{n_D - 1} \quad (t > t_0) \quad (2)$$

The mass flow rate G_{ox} per unit time and per unit area on the burning end face of the fuel can also be obtained from equation (2) as:

$$G_{ox} = \frac{m_{ox}}{\pi D^2(t)/4} = \frac{m_{ox}}{\pi (D(t_0 + a_D(t - t_0)^{n_D})^2)/4} \quad (t > t_0) \quad (3)$$

3. Results and discussion

3.1 Mechanical property

In a typical hybrid rocket motor, the mechanical properties of the fuel are one of the important parameters. For example, paraffin wax has a high regression rate, but its mechanical properties are poor, resulting in droplet entrapment and fuel grain collapse during combustion. Therefore, the control of the mechanical properties of fuel grains is particularly important. In this study, the mechanical properties of fuel grains were changed by varying the infill density gradient of the fuel grain. The compressive strength of the fuel grains of each formulation was tested at 25°C. The experimental procedure is shown in Figure 3.

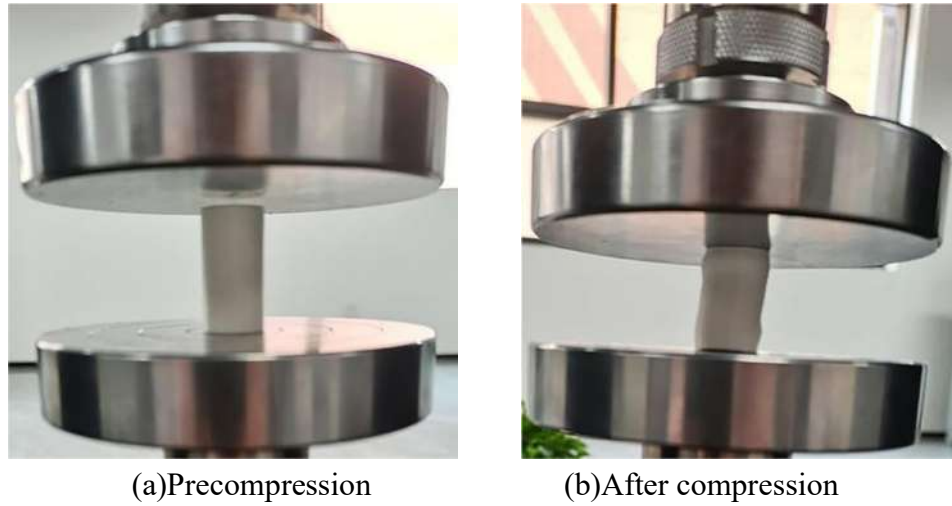


Figure 3. Compression test.

Table 2 demonstrates the mechanical properties of fuel grains with different infill density gradients, where Young's modulus (E) and yield point (σ_y and ϵ_y) are reported. The mechanical behavior (stress-strain curves) of the five ABS-based fuel grains is shown in Figure 4. All of the samples experienced nearly constant plateau stresses after the yield point, with T100 having the largest yield point. The other four samples resulted in a decrease in yield strength because they were printed at lower densities, which created more pores. Among the four samples with different infill density gradients, T333333 has the highest yield stress, closest to T100, due to the fact that it has the most uniform density distribution, allowing for a more uniform force. The order of yield stress for the remaining three samples is $T252552 > T334520 > T512424$, which is because only a quarter of the T252552 has a 60% infill density and more than half of the T252552 has a 100% infill density, whereas the T512424 has more than half of T252552 has a 60% infill density and just under a quarter of the portion has a 100% infill density. These changes are consistent with the effect of relative density on the mechanical properties of the structure in the law of proportions [12]. The change in structure has the same effect on Young's modulus as it does on yield stress. The experimental results suggest that a uniformly distributed infill density is a good choice for maintaining higher yield strength and toughness.

Table 2. Mechanical properties at compression of different infill density gradients.

Samples	Yield stress, σ_y /MPa	Yield strain, ϵ_y /%	Young modulus E/MPa
T252252	34.81	5.47	947
T333333	38.61	5.28	1016
T512424	28.42	4.45	864
T334520	31.71	5.81	893
T100	42.09	6.45	1066

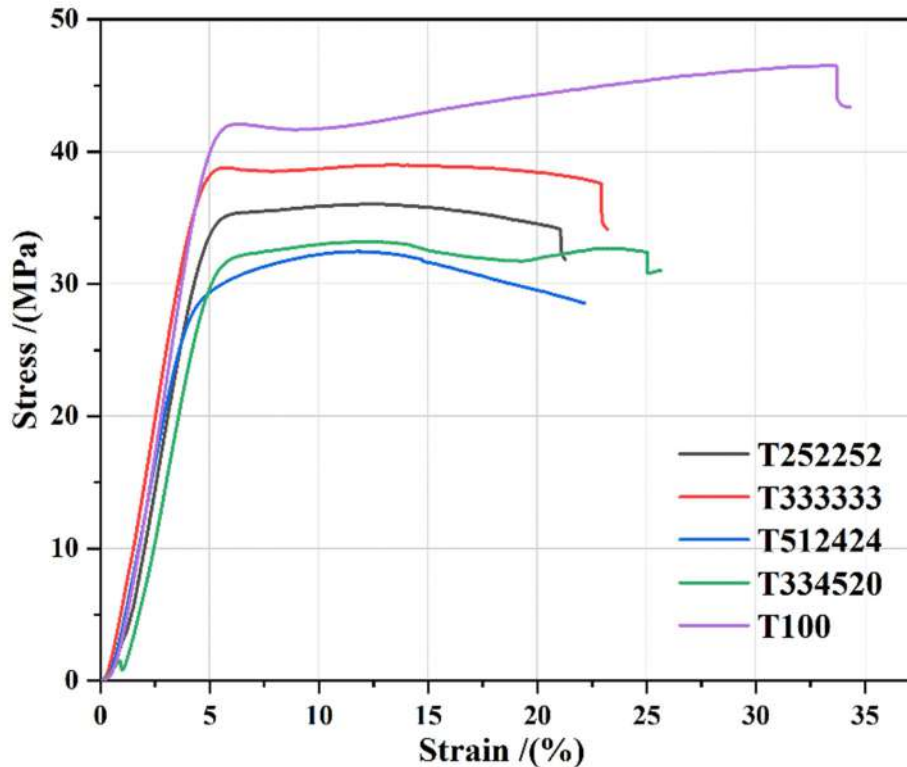


Figure 4. Stress-Strain curves at compression of the fuel grains.

3.2 Combustion performance

In order to ensure the accuracy of the experimental results, 3-5 combustion experiments were carried out for each group of samples. As shown in Figure 5 is a diagram of the regression process of the burning end face of the T333333 fuel grains. From the figure, it can be seen that in the initial combustion stage of the fuel there is a large amount of gas influx from the pores, the combustion flame is relatively bright. With the passage of time, the penetrative combustion phenomenon has always existed, but the brightness of the flame is slightly weakened, which is due to the continuous accumulation of heat in the interior of the fuel grain so that the fuel grains are subjected to heat gasification. Since the center layer has an infill density of 60%, after the burning starts, the burning occurs from inside the pores, causing the fuel grain to start contracting to the inside, forming an irregularly shaped burn. When the portion with 60% infill density burns out, the portion with 80% infill density begins to burn, and the column also shrinks, but not significantly, and overall regresses uniformly outward in a circular pattern. Finally, the part with 100% infill density burns uniformly outward in a diffuse combustion manner.

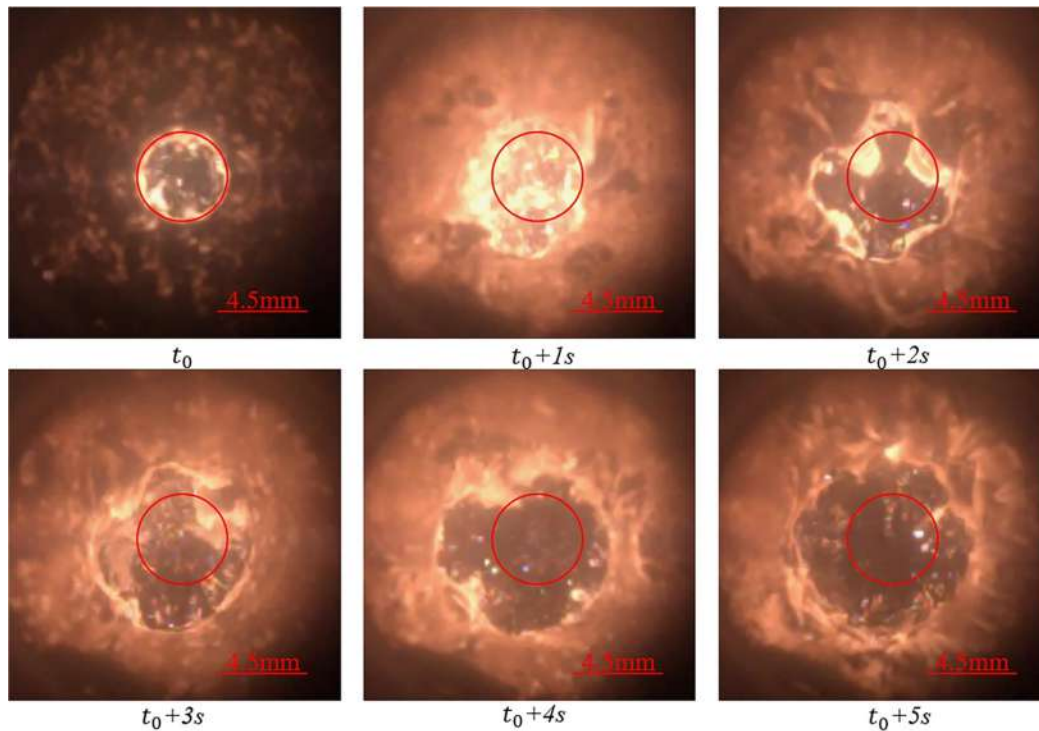


Figure 5. The combustion progress of T333333.

The combustion images of the experimentally measured fuel grains with different infill density gradients were analyzed according to the data processing method introduced in Section 2, and the variation of the fuel regression rate with the oxygen mass flux was obtained as shown in Figure 6. From the figure, it can be seen that the regression rate of the fuels shows a gradually increasing trend, and it is more obvious at high oxygen mass flux. Due to the high oxygen mass flux under the airflow on the combustion surface, the blowing effect is greater so that the combustion surface area of the fuels is larger, which can greatly increase the fuel in the unit time of the mass transport to increase the regression rate. T252252 and T334520 uniformly enhance the regression rate due to the presence of penetrative combustion, and T333333 exhibits a higher regression rate at high oxygen mass flux. Since T252252 has the thinnest infill density of 60% and 80%, it shows a high regression rate at the beginning of combustion and a gradually decreasing regression rate at the end of combustion. Since T333333 has the most uniform distribution of infill density, the magnitude of change in regression rate is more uniform and not as large as the magnitude of change in regression rate for T252252. When conducting combustion experiments it was found that the T512424 fuel grains still fractured, so its regression rate was not listed when processing the experimental data, because overfilling the 60% density portion would allow combustion to occur from the inside of the fuel, causing the grains to fracture and preventing an accurate record of combustion. The T334520 fuel grain is the largest proportion of the parts with 60% and 80% infill density in the

groups of samples, accounting for 78%-80% of the grains. At $G_{ox} = 120 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, the regression rate of T252252, T333333 and T334520 fuel grains were increased by 79.9%, 103.4% and 26.6%, respectively, compared with the T100 fuel grains. The trend is consistent with the results of the mechanical property tests in Section 2, indicating that this structure contributes significantly to the fuel regression rate. The regression rate and oxygen mass flux for several samples were fitted according to the equation ($r_f(t) = a_r G_{ox}^{n_r}(t)$), where a_r is the regression rate coefficient and n_r is the oxygen mass flux exponent. The results are displayed in Table 3.

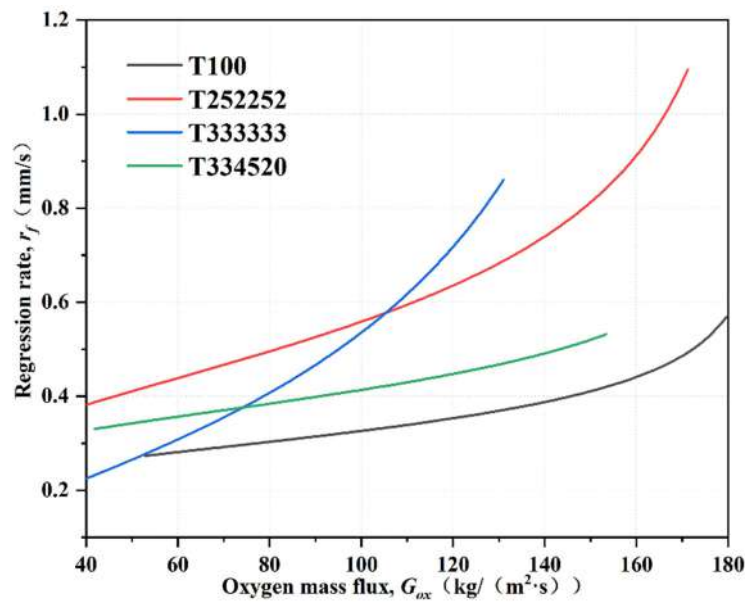


Figure 6. Regression rate vs oxygen mass flux for tested fuel grains.

Table 3. Fitting results of regression rate vs oxygen mass flux.

Sample	a_r	n_r	R^2
T100	$0.024 \pm 2.6 \times 10^{-3}$	0.571 ± 0.0224	0.874
T252252	$0.017 \pm 2.1 \times 10^{-3}$	0.777 ± 0.0267	0.908
T333333	$0.001 \pm 1.7 \times 10^{-4}$	1.258 ± 0.0214	0.978
T334520	$0.077 \pm 3.0 \times 10^{-3}$	0.3717 ± 0.0084	0.936

4. Conclusion

In order to find a fuel grain with excellent mechanical properties and regression rate, fuel grains with different infill density gradients are investigated in this paper. The decrease in infill density implies an increase in the internal pores of the fuel grains, which leads to a decrease in the mechanical properties to different degrees. However, due to the presence of penetrative combustion, the regression rate of several fuel grains increases. At $G_{ox} = 120 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, the regression rate of T252252,

T333333 and T334520 fuel grains were increased by 79.9%, 103.4% and 26.6%, respectively, compared with the T100. On balance, the T252252 and T333333 structures would be good choices.

Reference

- [1] S. Chen, Y. Tang, W. Zhang, R. Shen, H. Yu, Y. Ye and L. T. DeLuca. 2019. Innovative methods to enhance the combustion properties of solid fuels for hybrid rocket propulsion. *Aerospace*. 6, 47.
- [2] Y. Tang, W. Xu, S. Chen, W. Zhang, R. Shen, Y. Ye. 2017. Study on properties and combustion performance of paraffin fuels for hybrid rocket propulsion. *Journal of Propulsion Technology*. 38(9):2138-2145.
- [3] S. Chen, Y. Tang, H. Yu, L. Bao, W. Zhang, L. T. DeLuca, R. Shen, Y. Ye. 2019. The rapid H₂ release from AlH₃ dehydrogenation forming porous layer in AlH₃/hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) fuels during combustion. *Journal of Hazardous Materials*. 371:53–61.
- [4] H. Yu, S. Chen., X. Yu, W. Zhang, C. Paravan, L. T. DeLuca, R. Shen. 2021. Nickel acetylacetonate as decomposition catalyst for HTPB-based fuels: Regression rate enhancement effects. *Fuel*, 305, 121539.
- [5] Y. Tang, S. Chen, W. Zhang, R. Shen, L. T. DeLuca, Y. Ye. 2017. Flame visualization and combustion performance of energetic particle embedded paraffin-based fuels for hybrid rocket propulsion. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. 16(1):49–59.
- [6] S. Chen, Y. Tang, H. Yu, X. Guan, L. T. DeLuca, W. Zhang, R. Shen, Y. Ye. 2019. Combustion enhancement of hydroxyl-terminated polybutadiene by doping multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 144:472-480.
- [7] Z. Zhang, X. Lin, Z. Wang, K. Wu, J. Luo, S. Fang, C. Zhang, F. Li, X. Yu. 2022. Effects of swirl injection on the combustion of a novel composite hybrid rocket fuel grain, *Acta Astronautica*. 199: 174-182.
- [8] R. Bisin, C. Paravan, A. Verga, L. Galfetti. 2022. Towards High-Performing Paraffin-based Fuels Exploiting the Armored Grain Concept. In *Proceedings of the 9th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS)*.
- [9] S.A. Whitmore, S.D. Mathias. 2018. Optimizing 3-D Printable Hybrid Fuels by Blending of Immiscible Polymers, 2018 Joint Propulsion Conference.
- [10] J. Bresler, B. Natan. 2019. Experimental Investigation of ABS-Paraffin 3D Printed Hybrid Rocket Fuels, *AIAA Propulsion and Energy 2019 Forum*.
- [11] X. Yu, H. Yu, W. Zhang, L.T. DeLuca, R. Shen. 2022. Effect of Penetrative Combustion on Regression Rate of 3D Printed Hybrid Rocket Fuel, *Aerospace*. 9, 11.
- [12] L. J. Gibson and M. F. Ashby. 1982. The mechanics of three-dimensional cellular materials. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 382, 1782: 43–59.

ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ТИТАНА И НИКЕЛЯ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

О. А. Шкода, О.В. Лапшин, Н.В. Пахнутова, А.С. Зелепугин

Томский научный центр, Сибирское отделение РАН

634050, пр. Академический 10\4, г. Томск, O.Shkoda@dsm.tsc.ru

Аннотация

В работе исследована динамика морфологических изменений порошковой смеси титан – никель после различного времени механической активации (МА). Изучена внешняя и внутренняя структура слоистых агломератов. Установлены зависимости размеров частиц, размеров внутренних слоев титана и никеля в агломератах от времени МА.

Ключевые слова: порошок, титан, никель, морфология, структура, механическая активация, слоистый агломерат.

Введение

Никелид титана обладает многими полезными свойствами и находит применение в различных областях научно-технической сферы и промышленности. Сплавы и композиционные материалы на основе системы Ti–Ni применяются в двигателестроении, в качестве термочувствительных элементов, термомеханических приводов и т.д. [1 – 3].

Для получения никелида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) состава Ti – 55,06 вес% Ni, в силу низкой его экзотермичности, необходимо предварительно нагреть смесь исходных реагентов Ti и Ni до температуры 150 – 200 °С. Одним из альтернативных способов обеспечения сгорания в системе Ti–Ni является предварительная высокоэнергетическая механическая обработка исходной смеси [4 – 6]. Механообработка позволяет снизить активационный барьер химической реакции и произвести инициирование горения в холодном образце. Поэтому изучение закономерностей предварительной МА исходной реакционной смеси титана с никелем является важным для понимания и регулирования процессов последующего СВС.

Методика эксперимента

Механическую активацию смеси исходных порошков титана и никеля (ПНЭ-1, ПТХ-4-1) в стехиометрическом соотношении Ti – 55,06 вес% Ni проводили в планетарной мельнице (60g, водяное охлаждение, стальные шары 5 мм), соотношение массы порошка (МП) к массе шаров (МШ) - 1:10, среда МА – бензин, время МА 0,5 – 30 мин. Морфологию порошковой смеси изучали на JEOLSM-84, Axiovert 200.

Результаты

На рис. 1 показана исследуемая порошковая смесь титана и никеля до и после различного времени МА. Изображения электролитического порошка никеля (марки ПНЭ 1 средний размер 32 мкм, не более 71 мкм) демонстрируют похожую на кораллы дендритную структуру сросшихся частиц порошка (а).

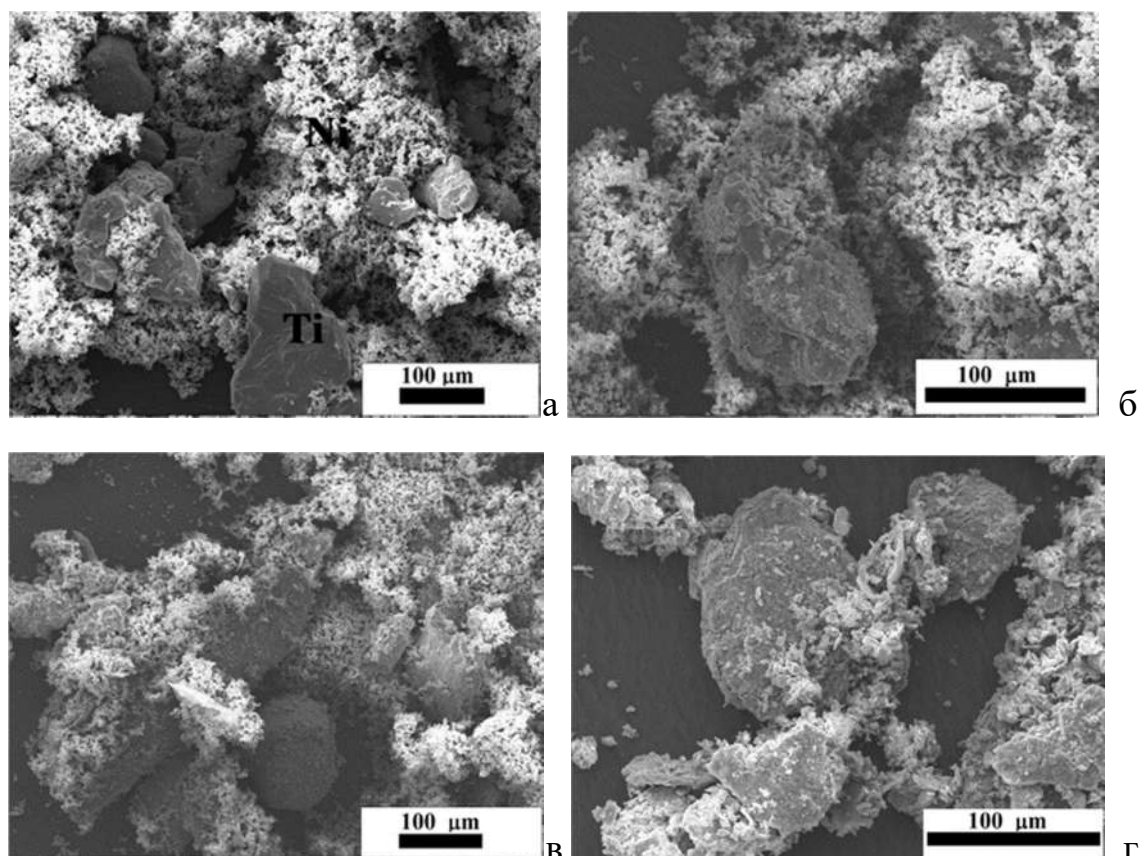


Рис. 1. Микрофото порошковой смеси титана и никеля: а – исходная смесь, б - после 1 мин МА, в – после 10 мин МА, г – после 30 мин МА.

После начальных времен МА частицы титана начинают приобретать округлые очертания, а мелкие частицы никеля равномернее распределяются по порошковой смеси (б). Затем в порошковой смеси появляются агломераты, которые состоят из сцепленных между собой разнородных частиц (в). С продлением механоактивации, определяющей чередование циклов измельчения и агломерирования частиц, агломераты меняют свою форму и размеры (г).

На рис. 2 показана зависимость среднего размера агломератов от времени МА. Видно, что при увеличении времени механообработки сначала происходит некоторое уменьшение, а затем укрупнение размера частиц с 15 мкм после 5 мин МА до 55 мкм после 30 мин МА.

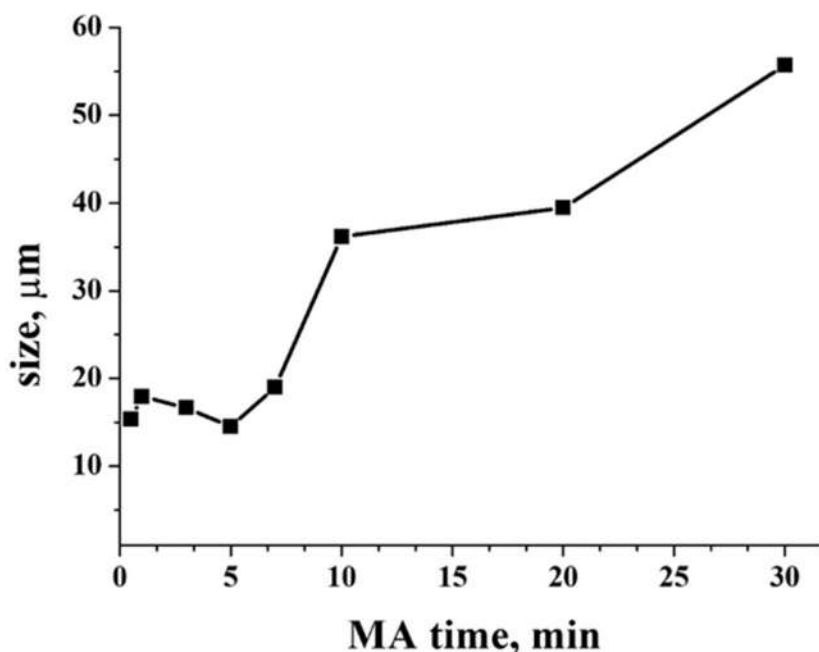


Рис.2. Зависимость средних размеров агломератов от времени МА

На рис. 3, а показано изображение сечения агломерата после 1 мин МА (оптическая микроскопия). Визуализируются агломераты различных размеров и форм, на крупном сечении можно увидеть участки титана (темные) и никеля (светлые).

В отдельных частицах меньшего размера какие-либо слои не просматриваются. С дальнейшим продлением МА структура внутри агломерата начинает проявляться более отчетливо, и после 30 мин МА в агломерате можно увидеть четко сформированные слои титана (темный) и никеля (светлый). (рис.3, б).

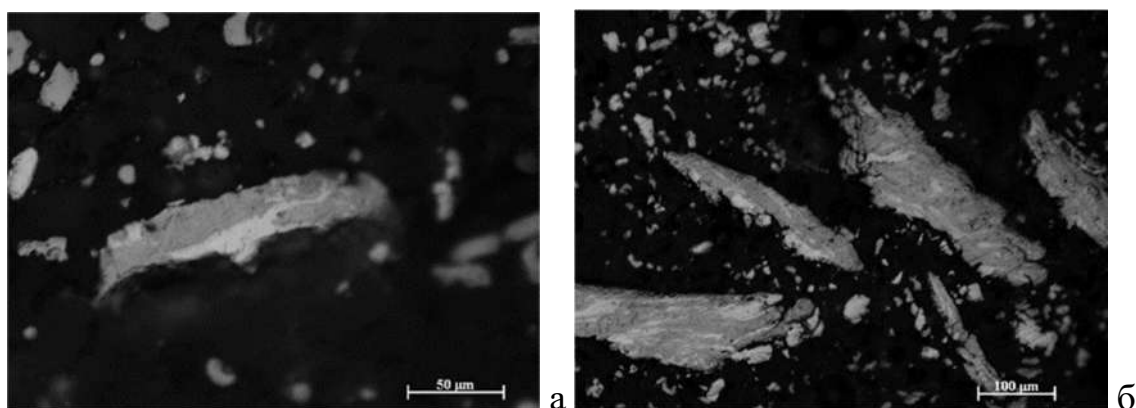


Рис.3. Микрофотографии сечений агломератов после: а – 1, б – 30 мин МА.

На рис. 4 показана динамика размеров внутренних слоев титана и никеля в агломератах порошковой смеси от времени МА. Заметна общая тенденция к уменьшению размеров толщин как для слоев титана, так и для слоев никеля, при этом количество слоев увеличивается. Также прослеживается локальная немонотонность в изменении данных размеров.

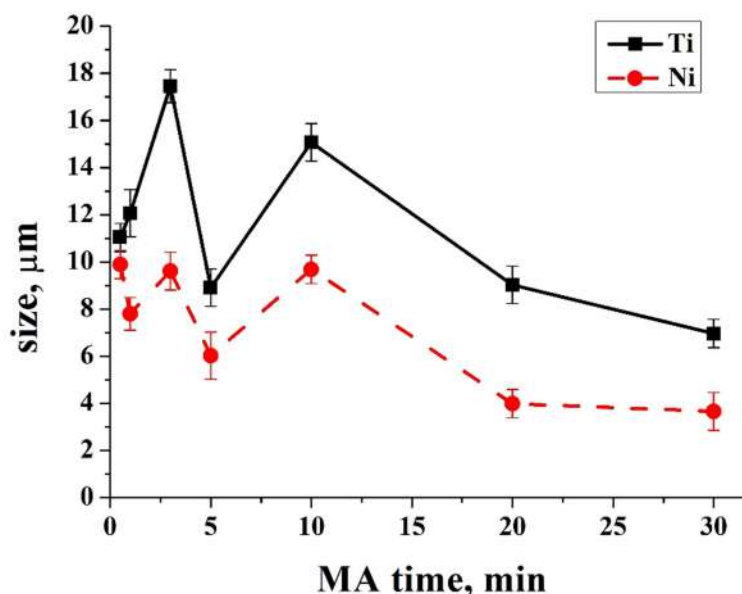


Рис. 4 Изменения размеров внутренних слоев титана и никеля в агломератах порошковой смеси титана и никеля от времени МА

Анализируя рис. 2 и 4 можно предположить, что при уменьшении размеров внутренних слоев агломератов с одновременным увеличением размеров частиц будет происходить рост суммарной площади контакта между никелем и титаном, что, по всей вероятности, окажет положительное влияние

на последующий синтез никелида титана из предварительно механоактивированной смеси.

Выводы

В процессе МА порошков титана и никеля образуются разнородные агломераты, средние размеры которых возрастают при увеличении времени МА. Внутри агломерата формируется слоистая структура с неравномерным чередованием слоев титана и никеля. Размеры толщин внутренних слоев титана и никеля имеют тенденцию к уменьшению при увеличении времени МА. Последнее будет способствовать формированию развитой межфазной поверхности в механоактивированной порошковой смеси.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-00106).

Литература

1. **Zhang, X., Zhang, Y.** Recent advances in research and development of porous NiTi shape memory alloys// Chin. J. Mater. Res. – 2007.– V.21. №6 – P. 561–569.
2. **Tuissi A., Rondelli G., Bassani P.** Plasma Arc Melting (PAM) and Corrosion Resistance of Pure NiTi Shape Memory Alloys// Shape Memory and Superelasticity. –2015.–V.1. №1– P. 50– 57. DOI <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0011-6>
3. **Witkowska L., Kaminski J., Plocinski T., Tarnowski M.** Corrosion resistance of NiTi shape memory alloy after hybrid surface treatment using low-temperature plasma// Vacuum.–2016.– V. 137. – P. 92–96. DOI:10.1016/j.vacuum.2016.12.034
4. **Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д.** Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан – никель// Физика горения и взрыва – 1997.– Т.33. №5.– С. 48 – 51.
5. **Shkoda O.A, Raskolenko L.G.** Thermal Explosion in Mechanically Activated Ti-Ni Powders: Relationship between Process Parameters and Product Composition// International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis.– 2010.– V.19.No.2– P.128 – 134, <https://doi.org/10.3103/S1061386210020081>
6. **Shkoda O.A., Lapshin O.V.** Effect of the stages of the mechanochemical synthesis of titanium nickelide on the final product characteristics: Experiment and mathematical model// Materials Today: Proceedings.– 2020.– V. 25, Part 3 – P. 405-408, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.123>.

УДК 536.46+541.124

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СВ-
СИНТЕЗА НИКЕЛИДА ТИТАНА ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ

О. А. Шкода, О.В. Лапшин, Н.В. Пахнутова, А.С. Зелепугин

Томский научный центр, Сибирское отделение РАН

634050, пр. Академический 10\4, г. Томск, O.Shkoda@dsm.tsc.ru

Аннотация

В работе исследовались закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза никелида титана с использованием предварительной механической активации порошковой смеси. Проанализированы режимы механической активации в различных средах. Получены зависимости характеристик послойного горения от условий предварительной механической активации.

Ключевые слова: порошок, титан, никель, механическая активация, слоистый агломерат, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Введение

Механическая активация (МА) исходных компонентов направлена на создание в них запаса дополнительной энергии, благодаря которому становится возможным осуществление реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При этом происходит снижение температуры начала взаимодействия компонентов, увеличивается количество выделяемого тепла и обеспечивается заданный фазовый состав в конечном продукте [1-4].

Материалы, полученные с применением МА и последующего СВС, имеют практическое значение [5, 6]. В частности, никелиды титана широко используются в различных биомедицинских и механических приложениях, так как обладают эффектом памяти формы, сверхупругостью, хорошей пластичностью, биосовместимостью и коррозионной стойкостью в агрессивных средах, имеют низкую плотность и высокое удельное сопротивление [7-9].

Однако синтез в системе Ti–Ni в обычных условиях затруднен из-за недостаточного экзотермического эффекта, который реализуется в этом случае. Одним из возможных способов обеспечения сгорания в системе Ti–Ni является предварительная высокоэнергетическая механическая обработка смеси исходных реагентов [10-18].

Методика эксперимента

Механическую активацию смеси исходных порошков никеля и титана (ПНЭ-1, ПТХ-4-1) в стехиометрическом соотношении проводили в планетарной мельнице (60g, водяное охлаждение, стальные шары 5 мм). Варьируемые параметры: соотношение массы порошка к массе шаров от 1:5 до 1:20, среда активирования (бензин, воздух), время МА (от 30 с до 10 мин). После МА спрессованные образцы диаметром 20 мм и пористостью 45% помещали в установку постоянного давления и осуществляли СВС с измерением температуры и скорости горения.

Результаты

Полученные экспериментальные результаты показали, что при МА в воздушной и аргоновой средах происходит сильное прикатывание (самофутеровка) материала, чего не наблюдается при МА в бензине. Выявлено, что спрессованные из механоактивированных смесей титана и никеля образцы горят не при всех выбранных режимах МА (таблица 1).

Значения в таблице представлены как среднеарифметические от 5 – 8 опытов. При соотношении Мп:Мш = 1:5 последующий синтез никелида титана происходит только после 5 мин МА в среде бензина. Если Мп:Мш = 1:10, то в этом случае горение возможно после 2, 3 и 5 мин МА. При соотношении Мп:Мш = 1:20 смесь горит только после 2 и 3 мин МА. Таким образом, существуют предельные значения предварительной МА порошковой смеси, при которых возможен СВС никелида титана.

Приведенные в таблице данные РФА-анализа продуктов горения показали, что в процессе синтеза никелида титана образуются фазы TiNi, TiNi₃, Ti₂Ni в различном соотношении их долей, зависящем от условий предварительной МА.

Более наглядно приведенные в таблице результаты демонстрируют графические зависимости максимальной температуры и скорости горения от

времени МА, которые изображены на рис. 1 и 2. Здесь среда активации – бензин. Графики построены для различных соотношений Мп:Мш с указанием набора синтезированных фаз в конечном продукте реакции.

Видно, что при увеличении времени МА происходит снижение максимальной температуры горения. Особенно отчетливо данная зависимость проявляется для соотношения Мп:Мш = 1:10, при котором температура горения уменьшается практически в два раза. Из полученных экспериментальных данных следует, что с уменьшением значения Мп:Мш максимальная температура горения также снижается. В целом, для Мп:Мш = 1:10 зависимости скорости горения от времени МА носят немонотонный характер. Здесь при увеличении от 2 до 3 мин МА наблюдается возрастание значений скорости горения, затем они уменьшаются в интервале от 3 до 5 мин МА, а далее прослеживается их незначительное увеличение в интервале от 5 до 7 мин МА.

Таблица 1 – Влияние условия МА на СВС системы титан- никель

Мп:Мш	Среда МА	Время МА, мин	Возможность СВС	Т _{макс} , °С	V гор, см\с,	Результат РФА
1 : 5	Бензин	2	Не горит			Ti, Ni
1 : 5	Бензин	3	Не горит			Ti, Ni
1 : 5	Бензин	4	Не горит			Ti, Ni
1 : 5	Бензин	5	Горит	960	0,46	TiNi, TiNi ₃ ,Ti ₂ Ni
1 : 5	Бензин	7	Не горит			Ti, Ni
1 : 5	Бензин	10	Не горит			Ti, Ni
1 : 10	Бензин	2	Горит	1025	0,37	TiNi, TiNi ₃ ,Ti ₂ Ni
1 : 10	Бензин	3	Горит	930	0,51	TiNi, TiNi ₃ ,Ti ₂ Ni
1 : 10	Бензин	5	Горит	775	0,29	TiNi, Ti ₂ Ni
1 : 10	Бензин	7	Горит	550	0,31 спиновое	TiNi, Ti ₂ Ni
1 : 10	Бензин	10	Не горит			Ti, Ni
1 : 10	Воздух	1	Не горит			Ti, Ni
1 : 10	Воздух	2	Не горит			Ti, Ni
1 : 20	Воздух	3	Не горит			Ti, Ni
1 : 20	Бензин	0,5	Не горит			Ti, Ni

1 : 20	Бензин	1	Не горит			Ti, Ni
1 : 20	Бензин	2	Горит	800	0,23	TiNi, TiNi ₃ , Ti ₂ Ni
1 : 20	Бензин	3	Горит	650	0,36 Горит вспышками	TiNi, TiNi ₃ , Ti ₂ Ni
1 : 20	Бензин	5	Не горит			Ti, Ni
1 : 20	Аргон	0,25	Не горит			Ti, Ni
1 : 20	Аргон	0,5	Не горит			Ti, Ni
1 : 20	Аргон	2	Не горит	960	0,48	TiNi, TiNi ₃ , Ti ₂ Ni
1 : 20	Аргон	3	Не горит	670	0,24 спиновое	TiNi, TiNi ₃ , Ti ₂ Ni
1 : 20	Аргон	5	Не горит			Ti, Ni

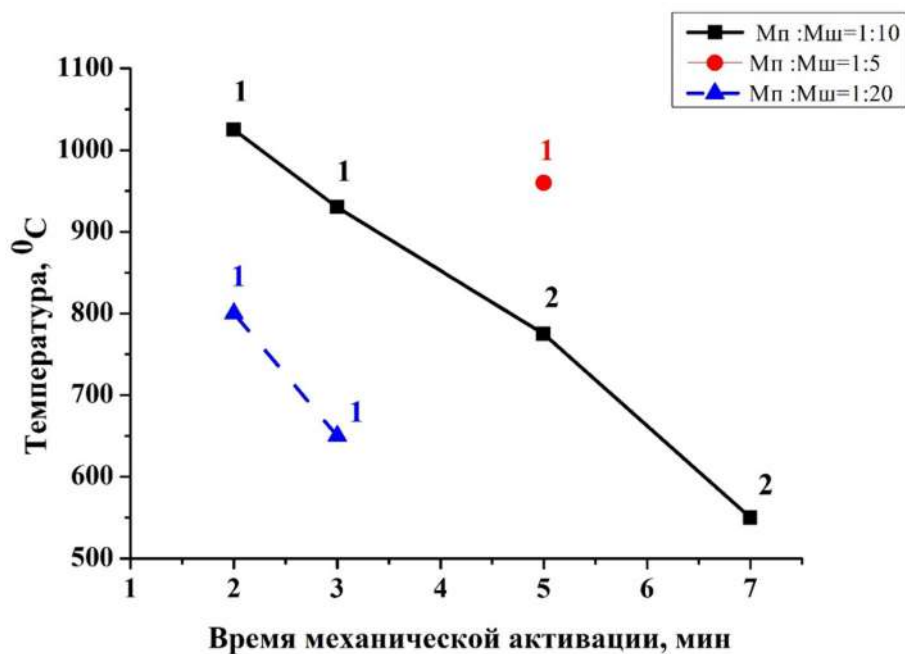


Рис. 1 – Зависимости максимальной температуры горения от времени МА в бензине для различных соотношений Mn : Mш с образованием набора синтезированных фаз: 1 - TiNi, TiNi₃, Ti₂Ni; 2 - TiNi, Ti₂Ni

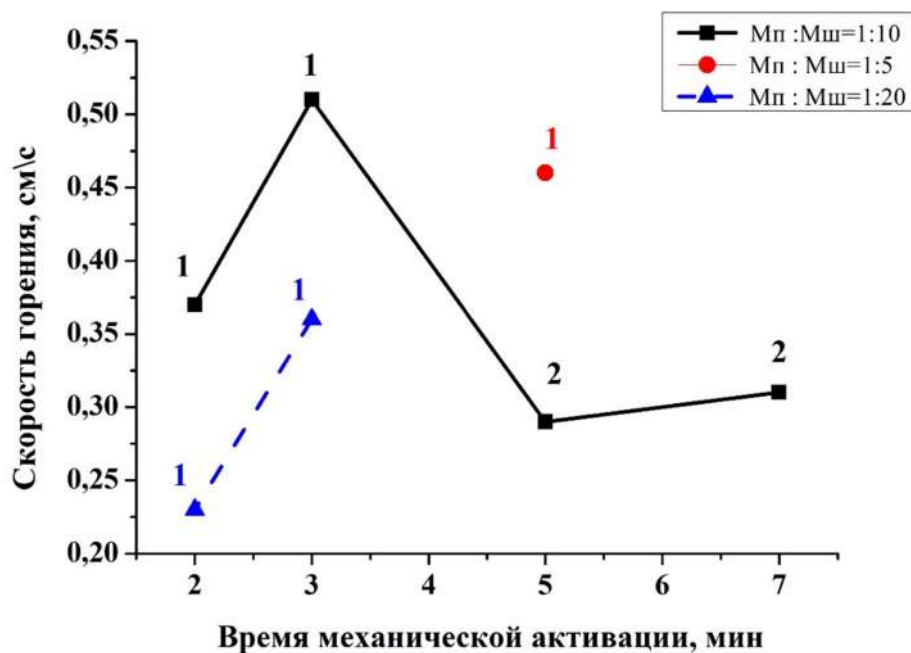


Рис. 2 – Зависимости скорости горения от времени МА в бензине для различных соотношений $M_{п} : M_{ш}$ с образованием различных наборов синтезированных фаз: 1 - TiNi, TiNi₃, Ti₂Ni, 2 - TiNi, Ti₂Ni

Диапазон максимальной температуры синтеза продукта из предварительно механоактивированной смеси составляет от 550 °С до 1025 °С, а величина скорости горения находится в пределах 0,23 – 0,51 см/сек.

Выводы

Выявлено, что условия МА оказывают существенную роль на возможность осуществления последующего СВС в системе Ti – Ni. МА порошковой смеси титана с никелем в среде бензина и при соотношении массы порошка к массе шаров 1:10 является оптимальным для последующего синтеза никелида титана. При этом горение смеси реализуется в более широком временном интервале предварительной МА, находящимся в пределах от 2 до 7 мин.

Синтезируемый продукт содержит преимущественно фазу TiNi с добавками фаз TiNi₃, Ti₂Ni.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-00106).

Литература

1. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С., Братчиков А. Д.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов и соединений никеля с титаном//Изв. вузов. Физика.– 1975. –№ 3.– С. 133-135.
2. **Братчиков А. Д., Мержанов А. Г., Итин В. И.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез никлида титана//Порошковая металлургия. – 1980. –№ 1. –С. 7—11.
3. **Итин В.И., Найбороденко Ю.С., Братчиков А.Д.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов и соединения никеля с титаном// Изв. вузов. Физика. – 1975. – №3.– С .133–135.
4. **Kochetov N. A.** SHS of Titanium Silicide: 1. Impact of Mechanical Activation and Ti Granulometry// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis/– 2018.–V. 27, №. 2.– P.120–122, doi: 10.3103/S1061386218020115.
5. **Fuentes A. F., Takacs L.** Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods// J Mater Sci.–2013.–V. 48, P. 598–611, doi 10.1007/s10853-012-6909-x.
6. **Yadav T. P., Yadav R. M., Singh D. P.** Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites// Nanoscience and Nanotechnology.– 2012.–V. 2(3).–P. 22-48. doi: 10.5923/j.nn.20120203.01.
7. **Zhang, X., Zhang, Y.** Recent advances in research and development of porous NiTi shape memory alloys// Chin. J. Mater. Res. – 2007.– V.21. №6 – P. 561–569.
8. **Tuissi A., Rondelli G., Bassani P.** Plasma Arc Melting (PAM) and Corrosion Resistance of Pure NiTi Shape Memory Alloys// Shape Memory and Superelasticity. –2015.–V.1. №1– P. 50– 57. DOI <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0011-6>
9. **Witkowska L., Kaminski J., Plocinski T., Tarnowski M.** Corrosion resistance of NiTi shape memory alloy after hybrid surface treatment using low-temperature plasma// Vacuum.–2016.– V. 137. – P. 92–96. DOI:10.1016/j.vacuum.2016.12.034
10. **Itin V.I., Monasevich T.V., Bratchikov A.D.** Effect of mechanical activation on the regularities of self-propagating high-temperature synthesis in the titanium–nickel system// Combust., Explos., Shock Waves– 1997.– V. 33. №. 5.–P. 553–555. <https://doi.org/10.1007/BF02672741>.

11. **Kovalev I. D., Kochetov N. A.** High-Energy Mechanical Processing-Induced Structural Changes in Ti + Ni Powder Mixtures// *Inorganic Materials*.– 2020.– V. 56, № 2.–P. 132–135, doi: 10.1134/S0020168520020077.
12. **Kochetov N. A., Shchukina A. S., Seplyarskii B. S.** Influence of High-Energy Ball Milling on SHS in the Ti–Ni System// *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*.– 2019.– V. 28. № 2.–P. 146–148, doi: 10.3103/S1061386219020067.
13. **Balcerzak M., Jurczyk M.** Influence of Gaseous Activation on Hydrogen Sorption Properties of TiNi and Ti₂Ni Alloys// *J. of Mater Eng and Perform.*– 2015.– V.24.–P. 1710. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1445-x>.
14. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах// *Физика горения и взрыва*. – 2015.– Т. 51. № 5.– С.77 – 86. doi 10.15372/FGV20150509.
15. **Nasab S.M., Aboutalebi M., Seyedein S. H., Kakhki A.M., Khaki J. V.** Fabrication of Single-Phase NiTi by Combustion Synthesis of Mechanically Activated Powders, *Journal of Metallurgy*// Volume. – 2012. V.6.–P. 6. doi:10.1155/2012/153841.
16. **Shkoda O.A., Raskolenko L.G.** Thermal Explosion in Mechanically Activated Ti-Ni Powders: Relationship between Process Parameters and Product Composition// *International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis*.– 2010.– V.19.No.2– P.128 – 134, <https://doi.org/10.3103/S1061386210020081>.
17. **Шкода О.А., Касацкий Н.Г.** Механическая активация и её влияние на параметры теплового взрыва в дисперсной системе никель – титан// *Горение и плазмохимия*. – 2008. – Т.6. №3.– С.179 – 185.
18. **Shkoda O.A., Lapshin O.V.** Effect of the stages of the mechanochemical synthesis of titanium nickelide on the final product characteristics: Experiment and mathematical model//*Materials Today: Proceedings*.– 2020.– V. 25, Part 3 – P. 405-408, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.123>.

EFFECT OF TEMPERATURES ON FLAME PROPAGATION OF DIETHYL ETHER SPRAY EXPLOSION

Xiaowei Zang^{a, b, *}, He Wang^a, Feng Wu^a, Xuhai Pan^{a, b, c}, Min Hua^{a, b},
Juncheng Jiang^{a, b}, Ruiqi Shen^d

^a *College of Safety Science and Engineering, Nanjing Tech University,
Nanjing 211816, People's Republic of China*

^b *Jiangsu Key Laboratory of Hazardous Chemical Safety and Control,
Nanjing 211816, People's Republic of China*

^c *Nanjing Vocational University of Industry Technology, Nanjing 210023,
People's Republic of China*

^d *School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of
Science and Technology, Nanjing 210094, People's Republic of China*

Abstract: The study aims to identify the flame propagation characteristics in the diethyl ether (DEE) spray explosion. Different ambient and material temperatures' effect on flame propagation and structure was investigated in a 20-L explosion vessel. Greyscale histograms are obtained from the high-speed images to distinguish the combustion and explosion zones. With the ambient temperature increased, the combustion duration showed a trend of first decreasing, then increasing, and then decreasing again. The combustion zone first increased and then decreased. The explosion duration showed an overall decreasing trend. The explosion duration was longer than the combustion duration, ranging from 152.75 to 307 ms. When the ambient temperature was 308.15 K, the combustion duration reached its minimum value of 13.25 ms, and the equivalent radius of the combustion zone reached its maximum value of 52.89 mm. With the increase in material temperature, both the combustion and explosion durations showed a trend of first decreasing and then increasing, with combustion durations ranging from 12.42 to 16.25 ms and explosion durations ranging from 106 to 117.5 ms, respectively. The difference in the equivalent radius of the combustion zone under different material temperatures was slight, and the influence of material temperature on the development of the combustion zone was relatively small. When the material temperature was 308.15 K, the combustion zone expansion rate reached its maximum value of 10.20 m/s,

and the explosion zone expansion rate reached its maximum value of 13.36 m/s. The flame instability and flame propagation velocity in the explosion zone were both greater than in the combustion zone.

Keywords: diethyl ether; Initial temperature; Pre-mixed spray; Flame propagation; Image processing

1 Introduction

In process safety, scholars worldwide have conducted experimental and theoretical studies on the risks of combustion and explosion associated with gases, dust, and mixtures of gases and dust [1-7]. Currently, the liquid flammability rating is mainly based on its flash point, which suggests that a flammable liquid will not cause combustion or explosion accidents when the temperature is below its flash point [8, 9]. However, in real-life situations, the explosion of flammable liquid spray can occur below the flash point of the volatile liquid [8, 9]. Moreover, the current procedures and methods for evaluating the explosion characteristics of flammable droplets have yet to be standardized and unified, in contrast to the explosion characteristic tests of gases and dust [9-11]. Recently, Yuan et al. [8] and Ji et al. [12] tried to identify liquid aerosol flammability by machine learning methods. The optimized machine learning models can be used to predict flammability-leading properties for aerosols [8, 12].

Like dust, the mixture of droplets and air differs from the gaseous mixtures and belongs to a non-homogeneous system [13]. Moreover, due to the significant physical and chemical differences among other droplets, the combustion and explosion processes are pretty complex. Currently, experimental and theoretical research on spray explosions primarily aims to investigate the characteristics and laws of spray explosions from a macroscopic perspective [14]. For instance, Zang et al. [15, 16], Wu et al. [17-19], Mitu et al. [20], Grabarczyk et al. [21], Beeckmann et al. [22], and Saeed [23] studied the explosion characteristics of methanol - air mixture in a constant volume vessel at different temperatures, pressures and equivalence ratios. Mitu et al. [24, 25] studied the explosion characteristics of ethanol/air mixtures with varying ethanol concentrations. Sun et al. [10, 26] studied the explosion characteristics of the ethanol and

isopropyl nitrate aerosols in a 20 L cylindrical vessel. The results [10, 26] showed that the explosion pressure-time history of the ethanol and isopropyl nitrate aerosols under high-temperature ignition has a "double peak" structure. The ignition, puffing, and sooting characteristics of Chinese RP-3 kerosene droplet was studied by Zhang et al. [27] using high-speed camera, OH* chemiluminescence and soot thermal radiation imaging. OH* chemiluminescence images showed a spherical flame and a longer flame standoff distance under a lower pressure [27]. The above research results have laid a solid foundation for standardizing spray explosion test methods and risk assessment.

DEE is a flammable liquid with a lower boiling point and flash point than substances with higher ones, such as methanol [28, 29]. DEE is commonly used in medical anesthesia and has many applications in the chemical industry. However, unlike high-boiling flammable liquids, DEE leaks even at higher ambient temperatures and may create a vapor-liquid spray with higher explosion sensitivity. Bai et al. [30, 31] studied the effects of ambient pressures, temperatures, DEE concentration, and particle size on the explosion pressure, the explosion temperature, and the lower and upper flammability limits. Zhang et al. [32] investigated the influence of liquid fuel on nitromethane-DEE-aluminum's dispersion and explosion characteristics with a particle size analyzer and a 20 L explosion vessel. Zhang et al. [32] found that the increase in spray pressure alleviates fuel agglomeration. The smaller the fuel particle size, the higher the explosion overpressure (P_{\max}) and the maximum rate of pressure rise $(dp/dt)_{\max}$ [32]. Yao et al. [33] investigated the explosion characteristics of DEE-Al mixtures under different ambient pressure, temperature, and relative humidity in a 20 L explosion vessel. Wang et al. [34] presented a detailed investigation of the explosion characteristics and combustion properties of DEE/air mixtures under different pre-ignition quasi-isotropic turbulence velocities. The results [34] showed that P_{\max} increased nonlinearly with increasing pre-ignition turbulence velocity.

To our best knowledge, the majority of current research on spray explosion has focused on determining the droplet explosion sensitivity (minimum ignition energy, upper and lower explosion limits, and limiting oxygen concentration) and the destructive effects of explosion (maximum explosion pressure, maximum rate of pressure rise, explosion or deflagration index). However, there is still a lack of research on deeper

issues related to droplet explosion, such as flame propagation in a cloud of droplets. Flame propagation is a complex phenomenon [35, 36]. The physical and chemical processes of visible light or other physical manifestations appearing during the rapid transformation of combustible substances and air into combustion products, known as flames, are the essential features of spray explosion [35]. Through a study of limits of inflammability, nitrogen dilution limits, and burning velocities, Burgoyne et al. [36] found that the mechanism of flame propagation was completely transformed within the droplet-size range 7 to 55 μ . A practical consequence of this transformation was that the lower concentration limit of inflammability was reduced, and the rate of burning increased for the larger droplets [36]. Herein, we used the high-speed camera to study the explosion and the flame propagation of DEE spray at different material and ambient temperatures in a 20-L explosion vessel. The flame structure and propagation during the spray explosion process were analyzed through mathematical analysis based on flame images to deepen the understanding of the micro-processes of spray explosions. The knowledge of flame propagation in DEE /air mixtures would be essential for accident prevention and improving the design, decision-making, and risk management strategies.

2 Experimental setup and method

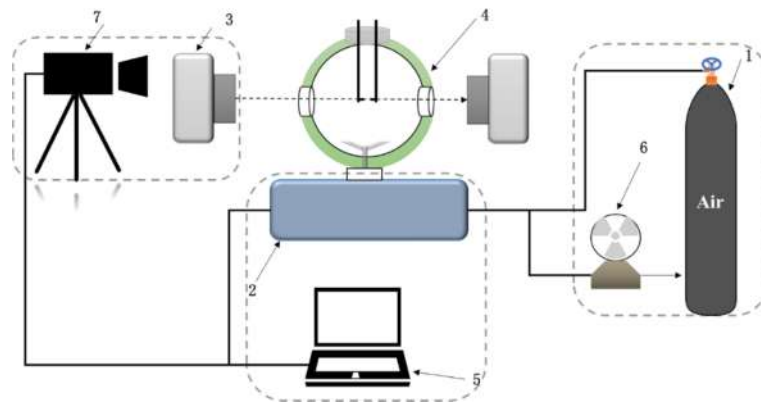
2.1 Material

Diethyl ether (C₄H₁₀O, 99.5%, AR) was provided by Yonghua Chemical Co., Ltd. The properties of DEE are shown in Table 1. The data in Table 1 is provided by Yonghua Chemical (Jiangsu) Co., Ltd.

Table 1 The property of the DEE

Property	DEE
Boiling point (K)	307.75
Flash point (K)	228.15
Density (g/cm ³ , 293.15 K)	0.713-0.715
Saturation vapor pressure (kPa, 293.15 K)	58.93
Explosion limit (% , V/V)	1.9-36.0

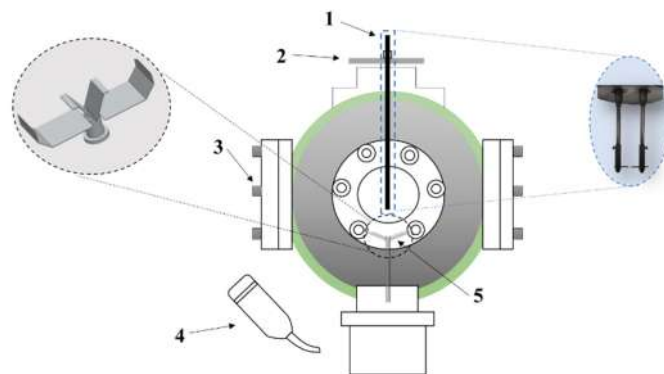
2.2 Experimental device



Note: 1. Air bottle; 2. Operating deck; 3. Particle size analyzer; 4. Spherical explosion vessel; 5. Control panel; 6. Vacuum pump; 7. High-speed camera

Fig.1 Experimental setup of spray explosion

Fig. 1 shows the experimental setup of the spray explosion and its key components, including a 20-L spherical explosion vessel, an automatic gas distribution system, a liquid atomization system, and a computer control panel. The details of the spherical explosion vessel are shown in Fig. 2, which provides further information about the vessel's specifications.



Note: 1. Ignition electrode; 2. Sealing cover; 3. Observation window; 4. Sample bin; 5. Multi-fin disperser.

Fig.2 Spherical explosion vessel

In Fig. 2, the symmetrical window distribution in the vessel could be used for the optical instruments measurement. Temperature and pressure sensors (HY029K-P and PMC131, respectively) were equipped in the spherical vessel chamber and sample bin, and they had a signal sampling frequency of five times per millisecond. The length of the sensor in the spherical vessel was 67 mm, with a distance from the center of 95 mm.

The experiments utilized high-voltage pulse ignition. The sphere cover was equipped with two ignition electrode poles, with two tungsten poles installed at the end with a distance of 3-6 mm, and the ignition energy ranged from 1 J to 40 J. The liquid in the sample bin was atomized fully by a nozzle and disperser, with high-pressure air driving the process.

A temperature control unit that regulates the material temperature in the sample bin, and the controllable material temperature range is 25 to 50°C. A heating jacket was utilized to control the ambient temperatures of the droplets in the 20-L explosion vessel. The heating jacket has an internal dry-burn heater, which is used to quickly and evenly control the internal temperature of the explosion vessel through conductive oil and the heater. The temperature control unit in the vessel chamber allows the simulation of different ambient temperatures, with a controllable temperature range of 25 to 200°C.

2.3 Experimental procedure

The experimental procedure of the spray explosion mainly consisted of three stages: experiment preparation, atomization process, and explosion process. In the experiment preparation stage, a certain amount of DEE was first measured and injected into the sample bin. In this study, the selected volume range of DEE was 3-11 mL, corresponding to different mass concentrations in the explosion vessel ranging from 107.1 to 392.7 g/m³, as shown in Table 2.

Table 2 Mass concentration of DEE in 20-L explosion spherical vessel

volume/ml	concentration/(g/m ³)
3	107.1
5	178.5
7	249.9
9	321.3
11	392.7

After DEE was injected into the sample bin, the sample bin and vessel chamber were heated to reach the setting material and ambient temperatures. After heating, the pressure inside the explosion ball was adjusted using a vacuum pump to maintain a negative pressure state. Compressed air from the air bottle was used to pressurize the sample bin to 21 bar, providing the driving force for the atomization of DEE in the vessel chamber.

According to calculations, the pressure inside the vessel chamber was atmospheric before the explosion started when the driving air filled the negative pressure environment after the injection. After receiving the signal, the solenoid valve opened, and DEE was fully atomized through the nozzle under the driving force of high-pressure air. Our previous studies [15-19] showed that if the atomization time was too short, the

atomization would be incomplete, and the particle size distribution of the droplets would be uneven. If the atomization time were too long, settling would occur. Therefore, after multiple experiments, it was determined that the optimal atomization time was 120ms, which was conducive to the occurrence of the explosion. Once atomization was complete, the spark ignition electrode discharged 10 J of ignition energy, igniting the DEE spray. After the experiment, the explosion vessel was vented and purged to remove exhaust gas and soot.

In this study, the DEE spray explosion experiment was conducted under normal pressure, i.e., the ambient pressure was 1.00 bar during the explosion. We mainly investigate the effect of different ambient and material temperatures on flame propagation of DEE spray explosion. The mass concentration ranged from 107.1-392.7 g/m³, and the ambient temperature was set based on the typical outdoor temperature, ranging from 298.15-323.15K. The material temperature refers to the temperature of DEE in real-life situations, ranging from 298.15-323.15K.

3 Results and discussion

3.1 Explosion development of DEE spray

The ignition process occurs exclusively at small scales and represents the interaction of evaporation, turbulent mixing, and combustion [37]. After ignition by the 10 J energy, a few DEE droplets ignited, and more droplets began to burn. As the burning of DEE droplets continued, a DEE spray deflagration or explosion ultimately occurred, as shown in Fig. 3.

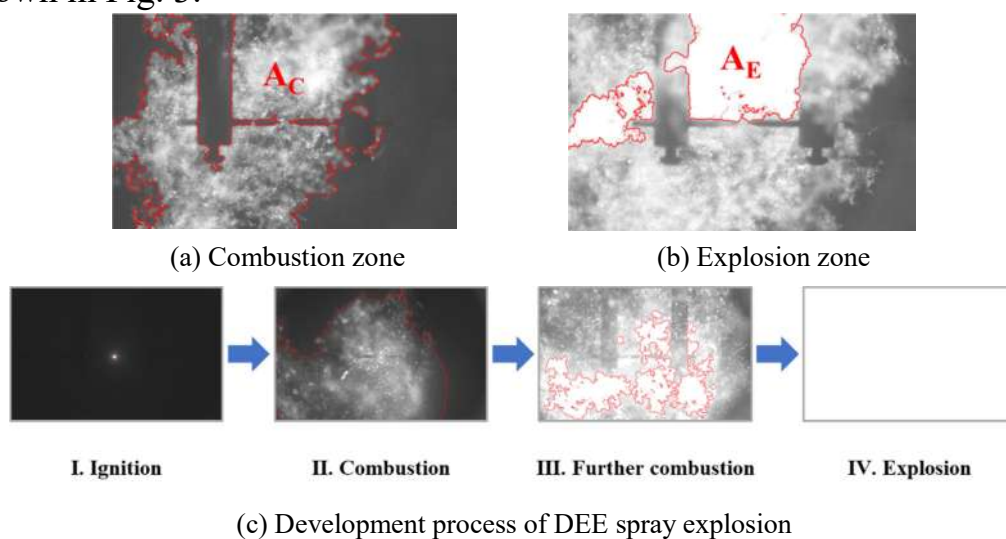


Fig.3 Combustion and explosion zones of DEE spray

The time from ignition to just before the explosion was defined as

the combustion duration (t_1), and the period continued in Fig. 3(c)-IV as the explosion duration (t_2). During the initial stage of the spray explosion, combustion occurred slowly, exhibiting a slow increase in pressure, defined as the combustion process. As shown in Fig. 3(c)-II, the zone enclosed by the red border represented the combustion zone of the DEE spray. As sufficient gaseous DEE was generated via droplet evaporation, the combustion became more intense and developed into a spray deflagration or explosion. As shown in Fig. 3(c)-III, the explosion zone was characterized by a bright white light in the high-speed camera images, and enclosed by the red border in Fig. 3(c)-III was the white area.

The flame propagation speed depends on the upstream fuel-to-air ratio and the vapor fuel-to-liquid fuel ratio [38]. In this study, the combustion and explosion zones were identified by processing the gray-level histogram of the images. We then converted the zones into equivalent radii to quantify the evolution of the combustion and explosion process. The zones of the combustion and explosion were converted into equivalent radii using equation (1), where R is the ratio of the area of the combustion or explosion zone to the total size of the image.

$$S = R \times A$$

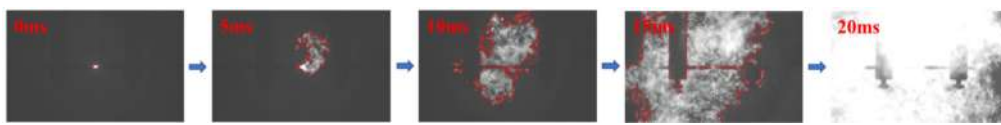
$$r = (R \times A \div \pi)^{0.5} \quad (1)$$

Among them, r is the equivalent radius; A is the actual area of the image; S is the combustion and explosion areas. The typical combustion development process of a DEE spray explosion is shown in Fig. 4.

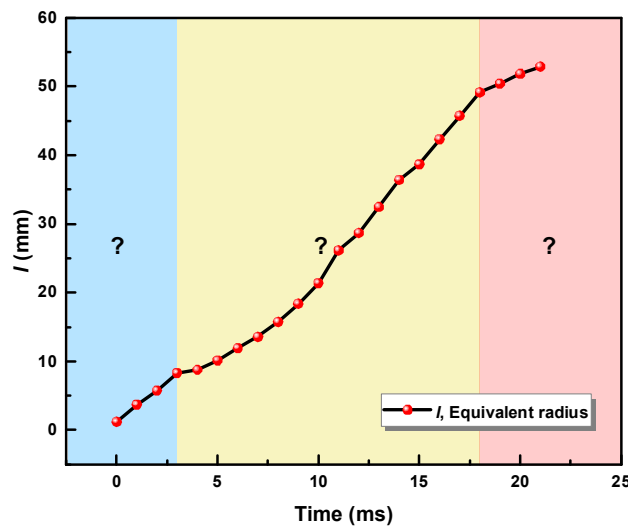
The ignition time was defined as the starting point, i.e., 0ms. After ignition, the ignition energy first ignited the gas-phase DEE around the ignition center, and the combustion then spread irregularly to the surroundings. After 20 ms, the DEE spray combustion has fully developed, igniting the entire DEE spray in the vessel chamber. In the combustion zone, many burning liquid droplets still appeared as multiple bright spots in images.

As shown in Fig. 4(b), the evolution of the equivalent radius of the combustion zone could be divided into three stages. In the first stage, after ignition, the ignition energy quickly ignited the surrounding DEE spray and further promoted the propagation of the combustion reaction. The combustion velocity was 2.34 m/s during this stage. As the ignition

energy gradually transformed into combustion and evaporation heat, combustion entered the second stage, namely the development stage. In this stage, when most droplets in the vessel chamber have already transformed into tiny droplets or gaseous DEE, the energy required for evaporation was reduced, and the combustion heat was mainly used for the combustion development. Therefore, the combustion zone expanded rapidly, and the combustion velocity was 3.02 m/s. When combustion was fully developed and the combustion zone approached 100%, the expansion of the combustion zone slowed down, and the combustion velocity was 1.26 m/s.



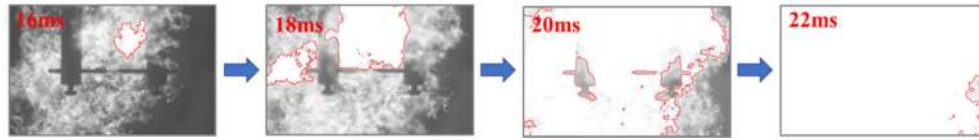
(a) The combustion development process recorded by the high-speed camera



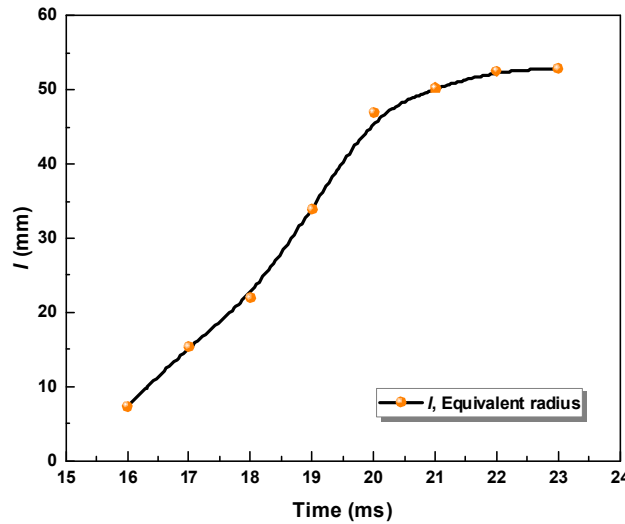
(b) Equivalent radius of the combustion zone

Fig.4 Combustion zone of spray explosion

In the final stage of the combustion, due to the high concentration of gaseous DEE, the combustion reaction was very intense, inevitably leading to the transition from combustion to an explosion, forming an explosion zone. The typical development process of the explosion zone is shown in Fig. 5.



(a) Explosion development process



(b) Equivalent radius in the explosion process

Fig. 5 Explosion zone of spray explosion

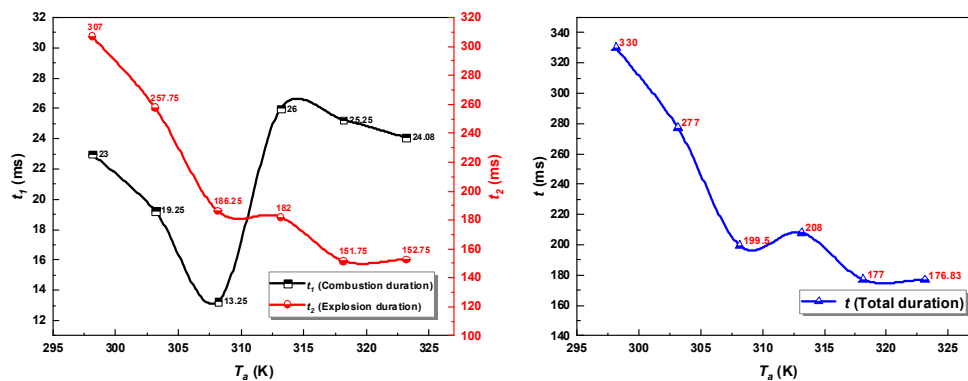
As shown in Fig. 5(a), the full development of the explosion zone from its appearance only takes 6ms, significantly faster than the development speed of the combustion zone. During the development process of the explosion zone, it mainly exhibited the rapid extension of the burning flame. Unlike gas explosions, the explosion vessel chamber had strong turbulence due to instantaneous atomization. The uneven distribution of DEE spray concentration led to the irregular shape of the combustion and explosion zones during DEE spray explosion development.

The development of an equivalent radius in the explosion process is shown in Fig. 5(b). The explosion zone rapidly expanded with time, and the development rate of the explosion zone was 9.78 m/s during this process. After the explosion zone fully developed, the amplitude of its equivalent radius change decreased, and the development rate dropped to 2.82 m/s. The development process of the explosion zone was also a rapid accumulation of explosion pressure, and the maximum rate of the

pressure rise in DEE spray explosion also occurred during this stage. However, since the maximum explosion pressure required an inevitable pressure accumulation, it often happened in the late stage of the full development of the explosion zone.

3.2 Effect of ambient temperature on the flame propagation of DEE spray

When investigating the effect of ambient temperature on flame propagation of DEE spray explosion, the DEE concentration was 249.9 g/m³, the material temperature was 298.15 K, and the injection pressure was 21 bar. The effect of ambient temperature on DEE spray explosions' combustion and explosion duration is shown in Fig. 6.



(a) Duration of combustion and explosion (b) Overall duration of combustion and explosion

Fig.6 Effect of ambient temperature on the combustion and explosion duration of spray explosion

As shown in Fig. 6(a), the combustion duration decreased initially, followed by an increase, and then a decrease with increasing ambient temperature. In contrast, the explosion duration exhibited a downward trend overall. The minimum value of the combustion duration occurred at 308.15K. The results indicated that the elevated ambient temperature promoted the liquid DEE's phase transition. The combustion duration rapidly decreased when the ambient temperature increased from 298.15K to 308.15K. When the ambient temperature exceeded the boiling point of DEE, the positive effect of ambient temperature on the atomization and evaporation of DEE became more evident, generating a large amount of gaseous DEE before ignition. Restricted by the amount of oxygen in the vessel chamber, incomplete combustion occurred, significantly increasing the duration. When the ambient temperature rose to 313.15K, the higher

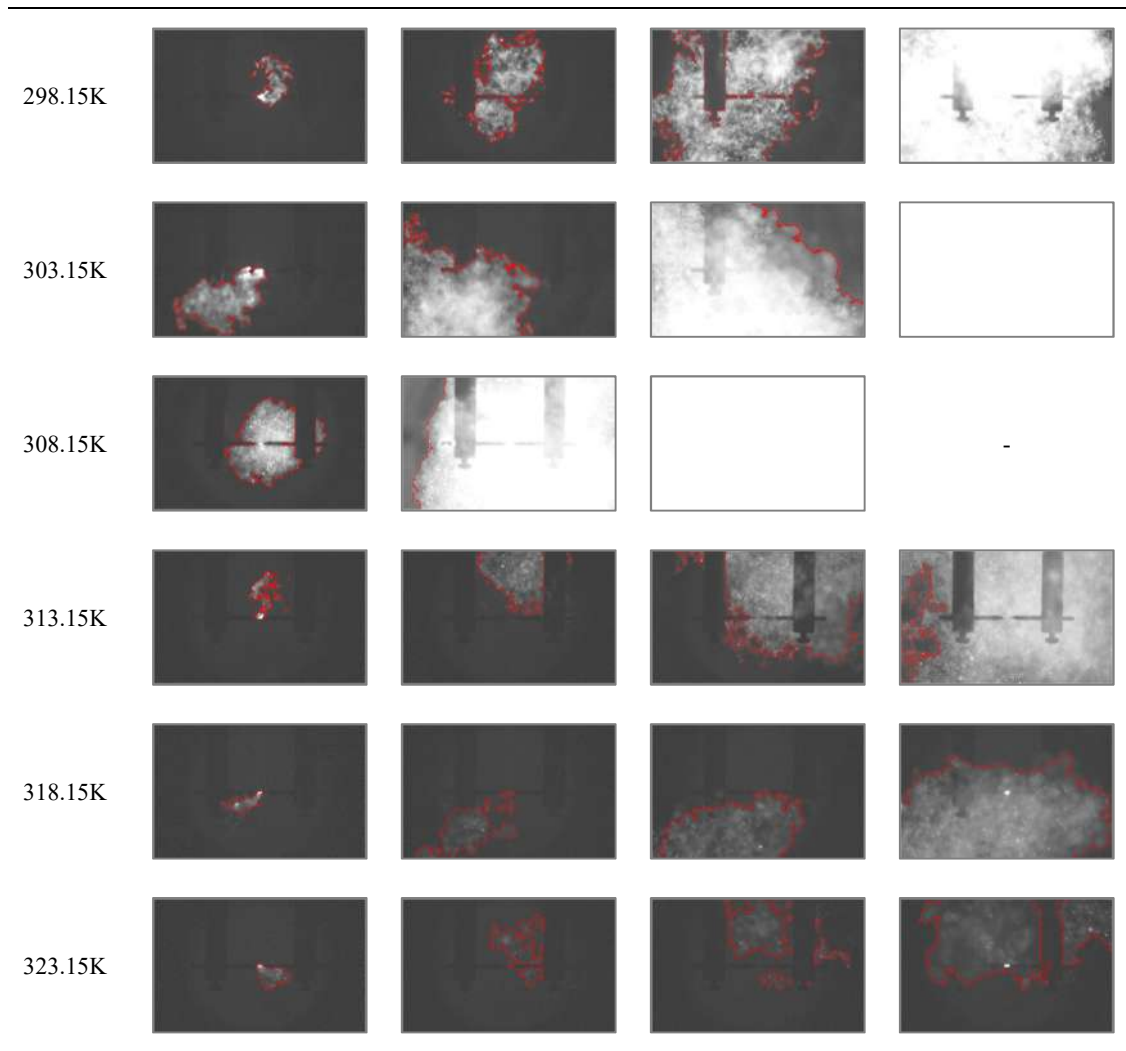
temperature provided energy for the combustion reaction to proceed. Although the inhibitory effect of incomplete combustion still existed, the combustion duration of the DEE spray explosion showed a slight downward trend.

The effect of ambient temperature on the combustion and overall duration of the explosion of DEE spray is illustrated in Fig. 6(b). The trend of its variation was consistent with the explosion duration, mainly due to the rapid development of the DEE spray explosion. The combustion reaction and phase transition were completed in only 13.25-26ms, resulting in a short combustion duration. Thus, the overall time of the combustion and explosion process was mainly determined by the explosion duration. The effect of ambient temperature on the combustion process of DEE spray explosion is presented in Fig. 7.

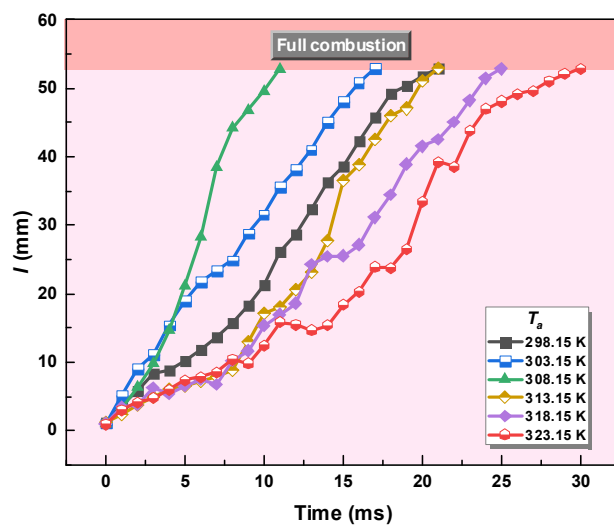
In Fig. 7(a), the high-speed camera images were selected and compared every 5 ms under the same ambient temperature. As shown in Fig. 7(a), unlike gas explosions, the flame front of DEE spray explosions was highly irregular. The phenomenon was mainly due to the strong turbulence caused by the transient atomization of DEE spray in the vessel chamber. In addition, the uneven distribution of DEE droplets produced a varying concentration of gaseous DEE, resulting in variable brightness in the combustion zone. Similarly, the methanol/air flame morphology at 373-423K showed that the methanol/air flames suffered from cellular instability, especially at 5-10 bar [39]. Both experimental results and stability analysis indicated cellular instability monotonically increased with increasing temperature [39].

In Fig. 7(a), when the time was 5 ms, as the ambient temperature rose, the areas of the combustion zone first increased and then decreased, reaching a peak at 308.15K, consistent with the analysis of combustion duration in the previous section. When the ambient temperature was 308.15K, the flame of DEE combustion was in the center of the vessel chamber and spread uniformly to the surrounding zone. Hence, the development of the combustion zone was more rapid at this ambient temperature. Kourmatzis et al. [40] found that the reaction zones generally surround the central spray core in the regions close to the exit nozzle. After ignition, the gaseous DEE was rapidly ignited and then spread to the surrounding zone. Therefore, when the ambient temperature rose from 298.15K to 308.15K, the area of the combustion zone at 5 ms expanded, and the image's brightness increased accordingly. At 5 ms, when the ambient temperature was between 313.15K and 323.15K, excessive gaseous DEE led to incomplete combustion.

Time/ms	5	10	15	20
---------	---	----	----	----



(a) Images of combustion zone development under different ambient temperatures



(b) The variation characteristics of the equivalent radius of the combustion zone over time

Fig.7 Effect of ambient temperature on the combustion process of spray explosion

At lower ambient temperatures and higher ambient temperatures than 308.15K, due to the scarcity of gaseous DEE or oxygen, the flame of DEE combustion cannot spread rapidly after ignition. Under turbulence, the combustion zone deviated from the ignition center, resulting in a slower development speed of the combustion zone. Especially at high ambient temperatures, the effect of turbulence on the combustion zone is more significant. Similarly, Jiang et al. [5] have studied the impact of turbulence intensity on flame propagation characteristics and extinction limits of methane/coal dust explosions. The acceleration of flame propagation velocity is due to the increased release of volatile matter and the flame-folded regions caused by turbulence [5]. When the ambient temperature is between 318.15K and 323.15K, the brightness of the combustion zone of DEE spray was low, the size of the bright spots in the combustion zone was relatively consistent, and the zone was small. The phenomenon was because the atomization and evaporation of DEE were more effective at high ambient temperatures, forming a uniform and small-particle-size spray system.

The change of the equivalent radius in the combustion zone of the DEE spray explosion is shown in Fig. 7(b). After ignition, the equivalent radius of the combustion zone increased with time. When the equivalent radius of the combustion zone of the DEE spray explosion reached 52.89 mm, the DEE droplets in the chamber began to burn in an entirely burned zone. At lower ambient temperatures, the change in the equivalent radius of the combustion zone of the DEE spray explosion exhibited a linear trend overall. When the ambient temperature rose to 318.15K, the change in the equivalent radius of the combustion zone became extremely unstable, and even a decreasing phenomenon appeared with time. The flame was unsteady during incomplete combustion, and the increasing ambient temperature may lead to extinction.

Previous studies [41-45] indicate that two mechanisms drive the propagation of the reaction front (including cool flame). One is based on diffusive/conductive transport, and the other mechanism is that the ignition front propagates as a spontaneous front due to the gradient of ignition delay time [41]. By linearly fitting the equivalent radius of the combustion zone, the development speed of the combustion zone was calculated at different ambient temperatures. The fitting parameters for the change in the equivalent radius of the combustion zone are shown in

Table 3.

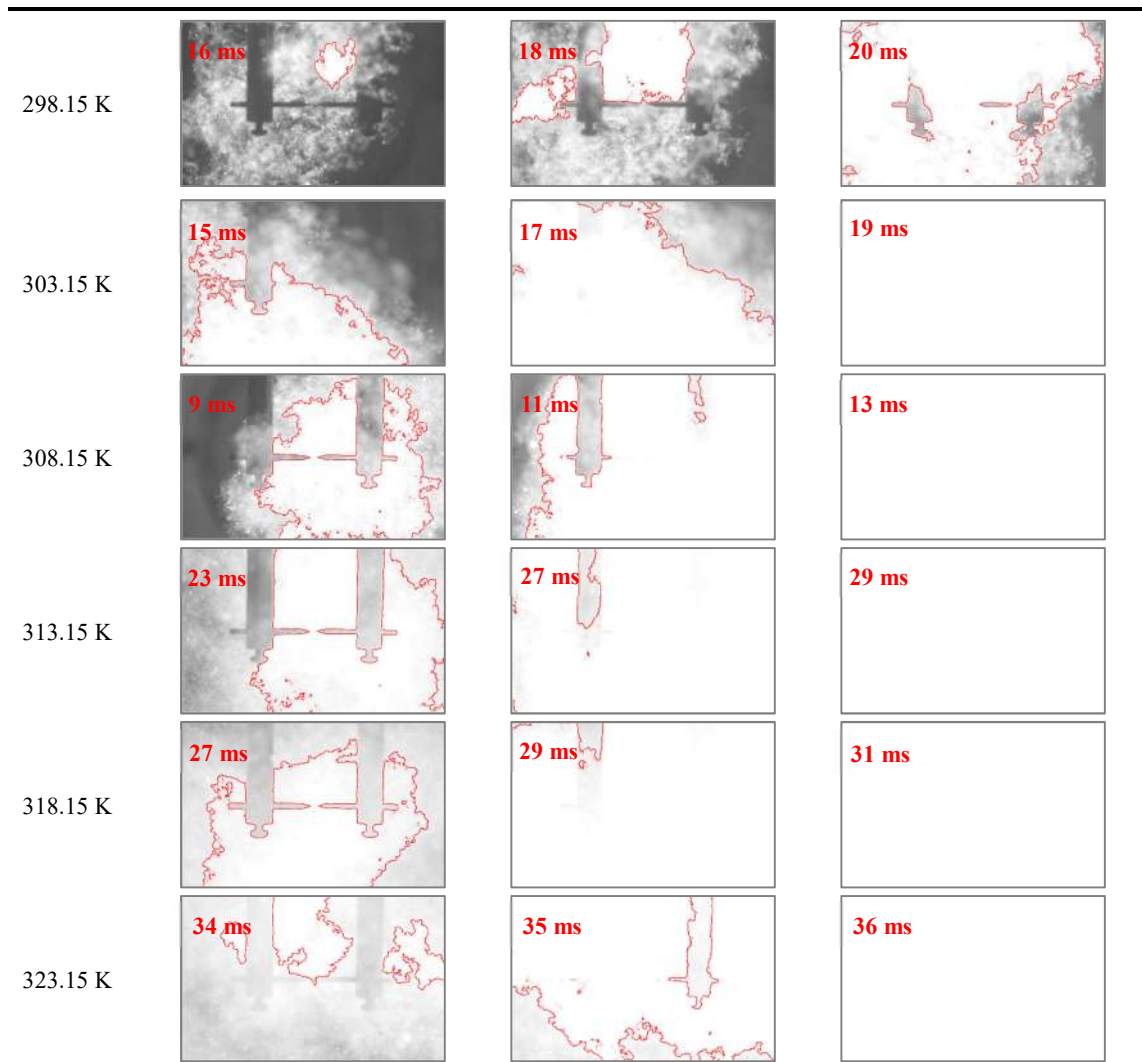
Table 3 The fitting parameters for the variation of the equivalent radius of the combustion zone

case	parameters					
Fitting equation	$y = a + b*x$					
Ambient temperature/K	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
slope/(m/s)	2.67	3.00	5.32	2.65	2.16	1.90
R ²	0.9828	0.9972	0.9762	0.9405	0.9696	0.9493

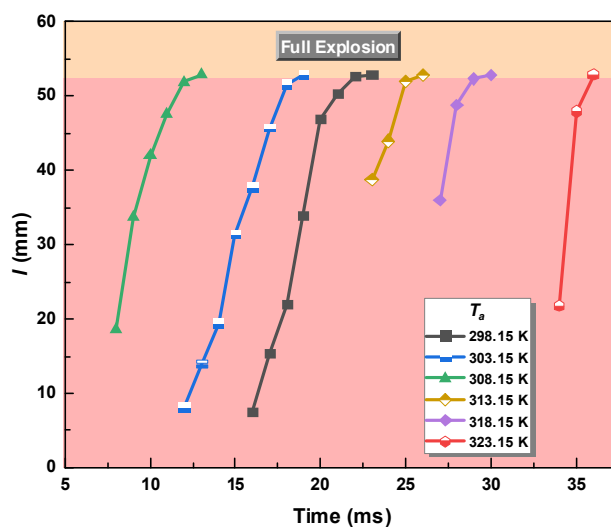
As shown in Table 3, the expansion rates of the combustion zone with increasing ambient temperatures from 298.15K to 323.15K were 2.67m/s, 3.00m/s, 5.32m/s, 2.65m/s, 2.16m/s, and 1.90m/s, respectively. The expansion rate of the combustion zone at an ambient temperature of 298.15K was only 2.67m/s. When the initial temperature increased to 308.15K, the expansion rate increased to 5.32m/s. However, when the initial temperature was higher than 308.15K, the expansion rate of the combustion zone began to decrease. When the ambient temperature rose to 323.15K, the expansion rate fell to 1.90m/s. The phenomenon indicated that the incomplete combustion caused by the rise in ambient temperature significantly affected the expansion rate of the equivalent radius of the combustion zone. Sun et al. [46] studied flame propagation of premixed methanol-gasoline blends. In the upward and downward propagation phases, the average propagation velocity of the flame in the spherical glass container was close to each other, about 0.31 m/s [46].

Under different ambient temperatures, the typical high-speed camera images of the explosion zone development are shown in Fig. 8.

As shown in Fig. 8(a), the explosion zone resulted from the combustion zone developing into an intense stage, with only bright flames and no zones of varying brightness. The phenomenon was mainly due to the continuous evaporation during the combustion process. The DEE droplets have wholly evaporated and converted into gaseous DEE. The development of the explosion zone was consistent with that of the combustion zone, both expanding irregularly toward the surroundings. It could be observed that there were significant differences between the explosion and combustion zones at lower ambient temperatures. As the ambient temperature increased, the explosion region gradually approached the combustion region. It can also be noted that due to the continuous expansion of the combustion region, a wide range of droplet combustion regions was formed. Thus, the explosion region started to develop from multiple combustion zones. For instance, at an ambient temperature of 298.15K, two explosion regions were observed in the images captured at 18ms.



(a) Images of explosion zone development under different ambient temperatures



(b) The variation characteristics of the equivalent radius of the explosion zone over time

Fig.8 Effect of ambient temperature on the explosion process of spray explosion

According to Fig. 8(b), the explosion zones of DEE spray at different ambient temperatures developed entirely and quickly. As the ambient temperature increased, the time for the explosion zone to appear showed a trend of first decreasing and then rising, with the explosion zone occurring only 9 ms after ignition at 308.15 K and forming a large explosion zone. The explosion zones at different ambient temperatures developed fully within 2-7 ms, with an equivalent radius of 52.89 mm. At lower ambient temperatures (298.15-308.15 K), the full development of the equivalent radius required 5-7 ms, while at higher ambient temperatures (313.15-323.15 K), the full development of the equivalent radius only requires 2-3 ms. In addition, as the ambient temperature increased from 298.15 K to 323.15 K, the expansion rates of the explosion zone were 9.78 m/s, 7.58 m/s, 8.07 m/s, 8.01 m/s, 12.78 m/s, and 26.19 m/s respectively. Table 4 shows the fitting parameters of the equivalent radius change of the explosion zone.

Table 4 The fitting parameters for the variation of the equivalent radius of the explosion zone

case		parameter				
Fitting equation		$y = a + b \cdot x$				
Ambient temperature/K	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
slope/(m/s)	9.78	7.58	8.07	8.01	12.78	26.19
R^2	0.9799	0.9914	0.9340	-	-	-

Table 4 excluded the data that corresponded to the full explosion radius. The remaining data were linearly fitted to obtain the expansion rate of the explosion zone. The explosion zone of the DEE spray explosion developed rapidly at higher temperatures. The phenomenon was mainly due to incomplete combustion reactions, which made the combustion process of DEE spray longer and accumulated a large amount of combustion heat, promoting the rapid development of the explosion zone. On the other hand, the high expansion rate of the explosion zone at an ambient temperature of 298.15K was due to the inadequate gas-phase DEE, which led to a phase transition during the combustion process and prolonged the development time of the combustion zone.

3.3 Effect of material temperature on the flame propagation of DEE spray

The effect of material temperature on DEE spray's combustion and explosion duration was investigated with a fixed DEE spray concentration of 249.9 g/m^3 when the ambient temperature and the injection pressure was 303.15K and 21 bar , respectively. Fig. 9 shows the effect of material temperature on DEE spray's combustion and explosion duration.

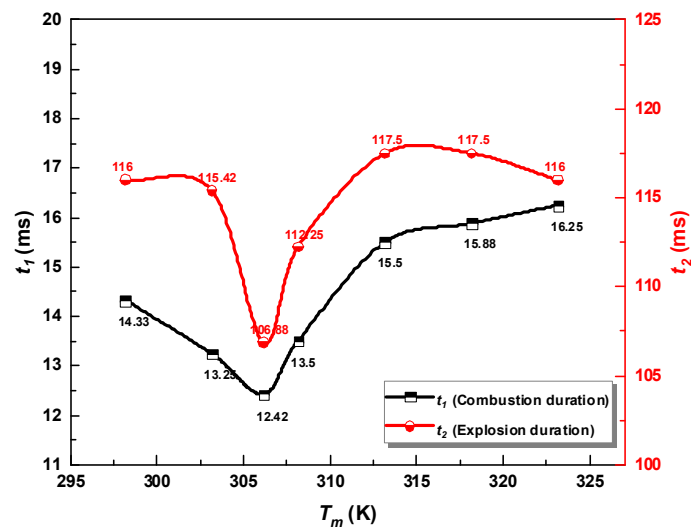


Fig.9 Effect of material temperature on the combustion and explosion duration of spray explosion

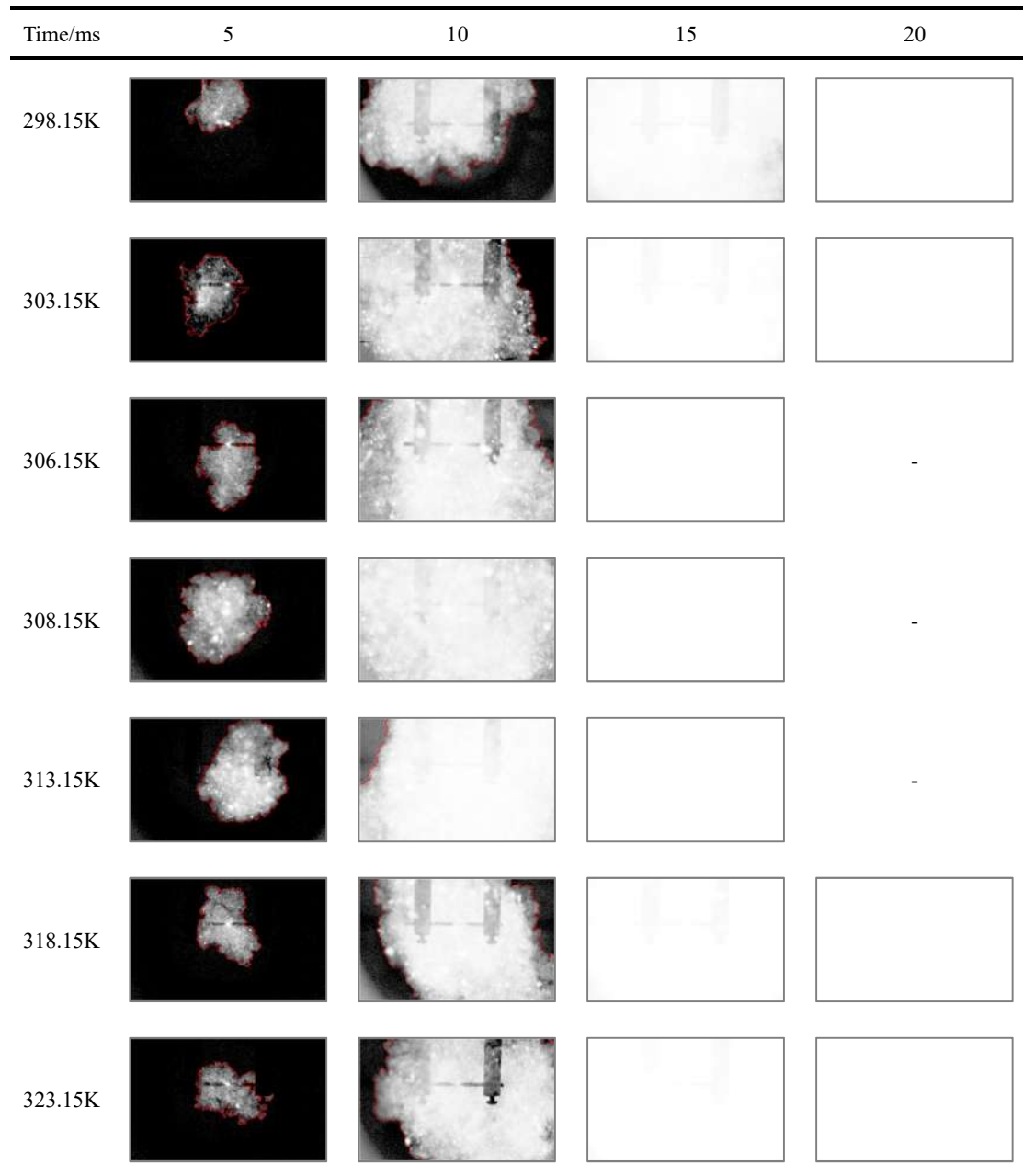
As shown in Fig. 9, the combustion duration ranged from $12.42\text{-}16.25\text{ms}$, and the explosion duration ranged from $106\text{-}117.5\text{ms}$. With an increase in material temperature from 298.15K to 303.15K , the material temperature of DEE was lower than the ambient temperature inside the vessel chamber. The high-temperature environment heated the DEE droplets entering the vessel chamber. At the same time, the elevated material temperature increased the overheating degree of the DEE spray, and the two-phase vapor-liquid phase transition was shortened, which created a superior spray system with a higher content of gaseous DEE.

When the material temperature was 308.15K , the overheating effect promoted the atomization and evaporation of the DEE spray, creating a spray system with a smaller particle size and more gaseous DEE. After ignition, the combustion reaction developed rapidly, and the combustion duration decreased. When the material temperature exceeded 308.15K ,

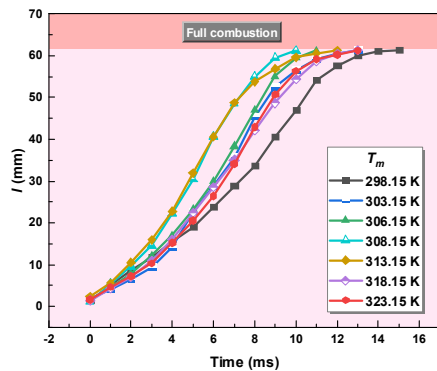
the difference between the material and environment temperatures (303.15K) became more significant, and the heat loss during the atomization process increased. The combustion duration increased with the increase in material temperature. When the material temperature rose to 313.15K, the DEE spray was close to the flashing point, producing too much gaseous DEE during the atomization process, which led to insufficient oxygen. When combustion occurred, limited by the lack of oxygen and the heat loss increase, the combustion reaction's transmission slowed, and the combustion duration increased.

As shown in Fig. 9, the duration of the DEE spray explosion was closely related to the explosion duration. The explosion duration was shorter when the combustion lasted longer because some DEE was consumed. When the amount of gaseous DEE was excessive, the existence of incomplete combustion dramatically increased the combustion and explosion durations. Therefore, the reasons for the change in the combustion and explosion durations were complex. As a result, under lower and higher material temperatures than 308.15K, the explosion duration was relatively stable as the material temperature increased. When approaching the boiling point of DEE, the combustion and explosion durations were small, indicating that thermal dynamics and atomization characteristics effectively promoted the rapid development of combustion and explosion processes under this condition. The combustion process of DEE spray explosion at different material temperatures is shown in Fig. 10.

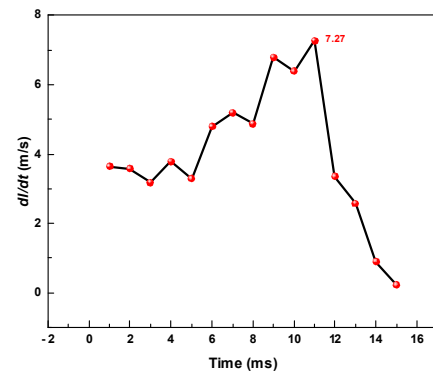
According to Fig. 10(a), when the time was 5 ms, the combustion zones of DEE spray explosions at different material temperatures were relatively large, the images were brighter, and they were located at the ignition center, which was less affected by turbulence. Therefore, at 15 ms, the combustion zones have fully developed. It can be observed that with the increase in material temperature, the combustion zones at 5 ms first increased and then decreased. The combustion development speed could be analyzed from the area of the combustion zone, which developed more rapidly at material temperatures between 308.15 and 313.15K.



(a) Images of combustion zone development at different material temperatures



(b) The variation characteristics of the equivalent radius of the combustion zone



(c) Expansion rate of a combustion over time zone at a material temperature of 298.15K

Fig.10 Effects of material temperature on the combustion process of spray explosion

In Fig. 10(b), the combustion zone of the DEE spray explosion continuously increased with a time delay after ignition. The development was slow during the initial and final stages of combustion, and the maximum expansion rate occurred in the middle stage of combustion. When the equivalent radius of the combustion zone reached 61.23 mm, the combustion had fully developed, and all the DEE droplets inside the explosion sphere were ignited. Additionally, as shown in Fig. 10(b), the development of the equivalent radius of the combustion zone at different material temperatures was consistent, and the difference was negligible. Thus, the variation of material temperature had little effect on the development of the combustion zone.

To better understand the effect of material temperature on the combustion zone, the equivalent radius was differentiated with respect to time to calculate the maximum expansion rate of the combustion zone. Fig. 10(c) shows the expansion rate of the material temperature of 298.15K at different times. Subsequently, the maximum expansion rate and the time were calculated. Table 5 presents the maximum expansion rates of the combustion zone for different material temperatures.

Table 5 The maximum expansion rate of the combustion zone at different material temperatures

case	parameter						
Material temperature/K	298.15	303.15	306.15	308.15	313.15	318.15	323.15
arrival time/ms	11	8	8	6	5	8	8
Expansion rate / (m/s)	7.27	9.65	8.64	10.20	9.15	6.96	8.83

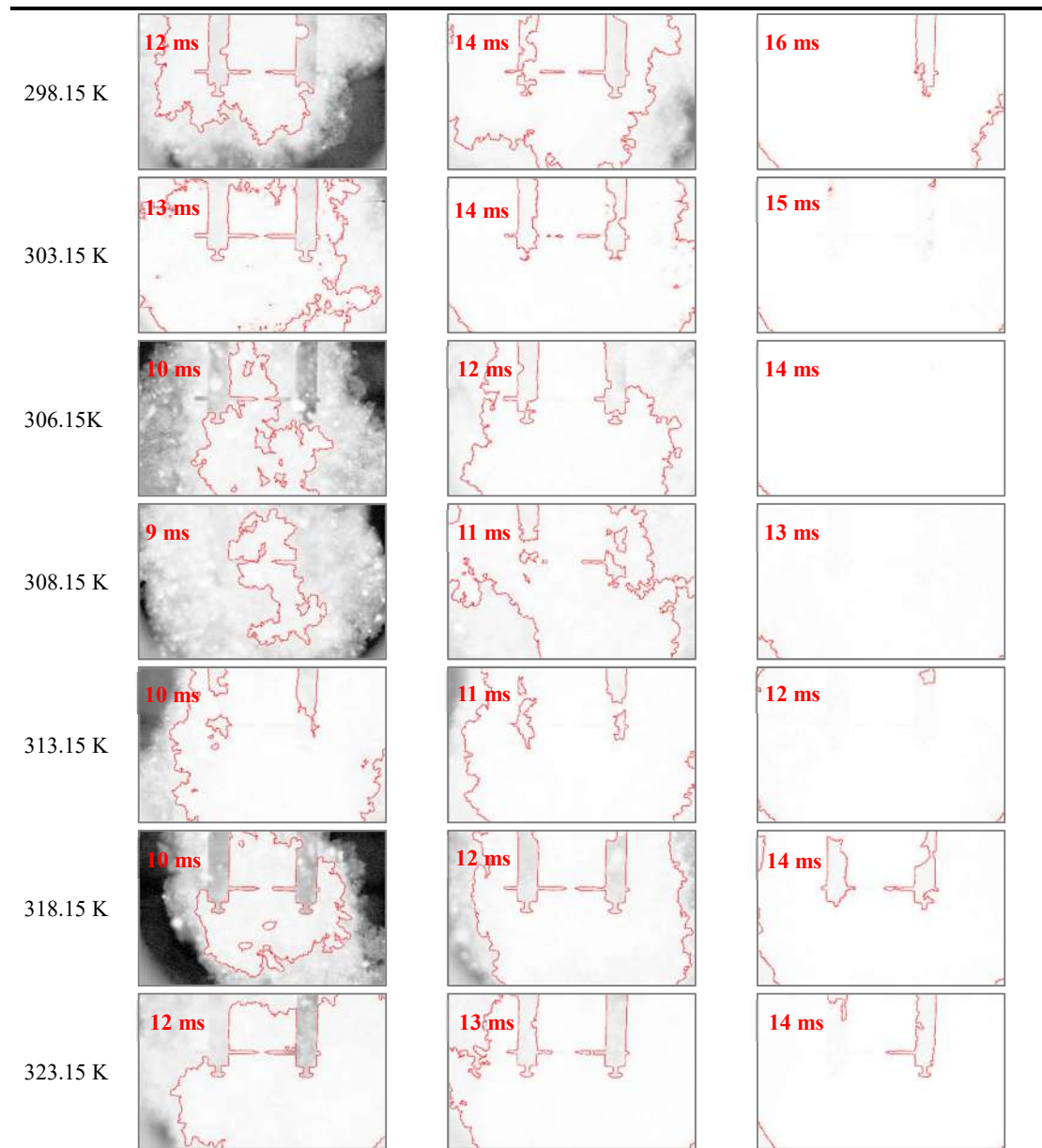
Table 5 shows that when the material temperature increased from 298.15K to 323.15K, the maximum expansion rates of the combustion zone were 7.27m/s, 9.65m/s, 8.64m/s, 10.20m/s, 9.15m/s, 6.96m/s, and 8.83m/s, with the maximum value appearing at 308.15K. The high brightness of the combustion zone and its circular shape at this temperature promoted even expansion to the surroundings. The expansion rate was suppressed at lower or higher material temperatures due to insufficient DEE or incomplete combustion. It was also found that when the characteristic time of the turbulence disturbance becomes shorter than that of the chemical reactions, the heat sink effect of turbulence will

dominate the combustion process [5]. The maximum expansion rate again increased when the material temperature rose to 323.15K, possibly due to the increased energy provided by the higher temperature DEE droplets, thereby promoting the development of the combustion zone. However, the corresponding arrival time at this temperature was 8 ms, indicating that incomplete combustion still had an effect. The changes in the explosion process of DEE spray at different material temperatures are illustrated in Fig. 11.

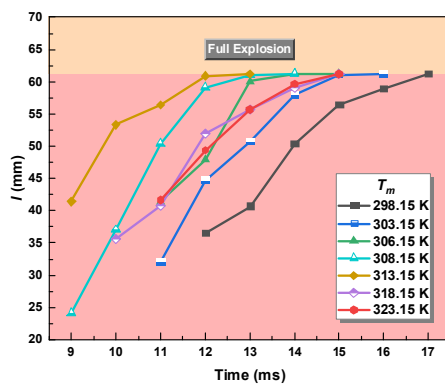
Based on the results shown in Fig. 11, during the development of combustion, an explosion zone appeared in the combustion center, which was different from the location of the explosion zone when affected by the ambient temperature. The phenomenon was mainly due to the more uniform distribution of the DEE spray in this state. After ignition, it steadily developed from the ignition center towards the surroundings. The heat generated by the combustion further heated the liquid droplets in the central region, causing them to completely evaporate into DEE vapor, thereby rendering the explosion zone.

The variation of the equivalent explosion radius at different material temperatures is presented in Fig. 11(b). The DEE spray at 308.15K and 313.15K exhibited the earliest appearance of the explosion zone. Still, the DEE spray at 313.15K showed a larger explosion zone, resulting in its rapid development and the earliest formation of a fully exploded region, with an equivalent radius of 61.23mm. The maximum expansion rate of the explosion region at different material temperatures is listed in Table 6.

As shown in Table 6, When the material temperature was increased from 298.15K to 323.15K, the maximum expansion rate of the explosion zone was 9.69m/s, 12.67m/s, 12.10m/s, 13.36m/s, 11.91m/s, 11.11m/s, and 7.75m/s, respectively. Overall, it showed an increasing trend followed by a decrease, and its maximum value coincides with the combustion zone at 308.15K. The phenomenon indicated that the rapid development of the combustion zone provided sufficient gaseous DEE and combustion heat for the formation and development of the explosion zone. However, the maximum expansion rate of the explosion zone of the DEE spray at 313.15K did not reach its peak due to the larger initial explosion zone.



(a) Images of explosion zone development at different material temperatures



(b) The variation characteristics of the equivalent radius of the explosion zone over time

Fig. 11 Effect of material temperature on the explosion process of spray explosion

Table 6 The maximum expansion rate of the explosion zone at different material temperatures

case	parameter						
Material	298.15	303.15	306.15	308.15	313.15	318.15	323.15
temperature/K							
Arrival time/ms	14	12	13	11	10	12	13
Expansion rate	9.69	12.67	12.10	13.36	11.91	11.11	7.75
/(m/s)							

The explosion zone's expansion rate was relatively low and restricted by the ball's constant volume. In contrast to the combustion zone, incomplete combustion significantly impacted the expansion rate of the explosion zone, which showed a decreasing trend when the material temperature increased from 318.15K to 323.15K, and the time to reach the maximum value was also prolonged.

4 Conclusions

In this work, the effects of ambient pressure and material temperature on flame propagation characteristics of DEE spray explosion were investigated through mathematical analysis. The following conclusions could be drawn from this study:

- (1) Based on the gray histogram, the identification of the combustion zone and explosion zone of the DEE spray was carried out. Compared to the development of the combustion zone, the explosion zone appeared and developed quicker from the initial appearance, indicating a rapid expansion of the explosion zone.
- (2) With the increase in ambient temperature, the combustion duration showed a trend of decreasing first, then increasing, and then decreasing again. At the same time, the explosion duration showed a trend of overall decrease. The size of the combustion zone increased first and then decreased. The explosion duration was longer than the combustion duration, ranging from 152.75 to 307 ms. The trend of the overall duration of combustion and explosion of DEE spray explosion was consistent with that of the explosion duration. When the ambient temperature was 308.15 K, the combustion duration reached its minimum value of 13.25 ms, and the equivalent radius of the combustion zone reached its maximum value of 52.89 mm.
- (3) As the material temperature increased, the combustion and explosion

durations decreased first and then increased. The combustion duration ranged from 12.42 to 16.25 ms, while the explosion duration was between 106 and 117.5 ms. The differences in the equivalent radius of the combustion zone at different material temperatures were minor, indicating that the effect of material temperature on the development of the combustion zone was minor. When the material temperature was 308.15K, the maximum expansion rate of the combustion zone was 10.20 m/s, and the maximum expansion rate of the explosion zone was 13.36 m/s. The flame instability and flame propagation velocity in the explosion area were both greater than in the combustion area.

Acknowledgements

This work was supported by the National Key Research and Development Program (No. 2017YFC0804700 and 2016YFC0800100), Jiangsu Province Key Research and Development Program (No. BE2020729), and Ningxia Autonomous Region Key Research and Development Program (No. 2022BEE02001).

References

- [1] Wang T, Luo Z, Wen H, Cheng F, Liu L, Su Y, et al. The explosion enhancement of methane-air mixtures by ethylene in a confined chamber. *Energy* 2021;214.
- [2] Torrado D, Buitrago V, Glaude P-A, Dufaud O. Explosions of methane/air/nanoparticles mixtures: Comparison between carbon black and inert particles. *Process Safety and Environmental Protection* 2017;110:77-88.
- [3] Song B, Jiao W, Cen K, Tian X, Zhang H, Lu W. Quantitative risk assessment of gas leakage and explosion accident consequences inside residential buildings. *Engineering Failure Analysis* 2021;122.
- [4] Mittal M. Explosion pressure measurement of methane-air mixtures in different sizes of confinement. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2017;46:200-8.
- [5] Jiang H, Bi M, Gao Z, Zhang Z, Gao W. Effect of turbulence intensity on flame propagation and extinction limits of methane/coal dust explosions. *Energy* 2022;239.
- [6] Ji W, Wang Y, Yang J, He J, Wen X, Wang Y. Methods to predict variations of lower explosion limit associated with hybrid mixtures of flammable gas and dust. *Fuel* 2022;310.

- [7] Jiao F, Zhang H, Li W, Zhao Y, Guo J, Zhang X, et al. Experimental and numerical study of the influence of initial temperature on explosion limits and explosion process of syngas-air mixtures. *Int J Hydrog Energy* 2022;47(52):22261-72.
- [8] Yuan S, Zhang Z, Sun Y, Kwon JS, Mashuga CV. Liquid flammability ratings predicted by machine learning considering aerosolization. *J Hazard Mater* 2020;386:121640.
- [9] Yuan S, Ji C, Han H, Sun Y, Mashuga CV. A review of aerosol flammability and explosion related incidents, standards, studies, and risk analysis. *Process Safety and Environmental Protection* 2021;146:499-514.
- [10] Sun K, Zhang Q. Experimental study of the explosion characteristics of isopropyl nitrate aerosol under high-temperature ignition source. *J Hazard Mater* 2021;415:125634.
- [11] Cashdollar KL, Hertzberg M. 20 - l explosibility test chamber for dusts and gases. *Review of Scientific Instruments* 1985;56(4):596-602.
- [12] Ji C, Yuan S, Jiao Z, Huffman M, El-Halwagi MM, Wang Q. Predicting flammability-leading properties for liquid aerosol safety via machine learning. *Process Safety and Environmental Protection* 2021;148:1357-66.
- [13] Myers GD, Lefebvre AH. FLAME PROPAGATION IN HETEROGENEOUS MIXTURES OF FUEL DROPS AND AIR. *Combustion and Flame* 1986;66(2):193-210.
- [14] Wan H, Wen Q, Zhang Q. Detonation process of high-speed flowing multiphase energetic mixture under high temperature and high pressure. *Combustion and Flame* 2022;246.
- [15] Zang X, Yu H, Lyu Q, Pan X, Jiang J. Formation and explosion characteristics of methanol spray droplets in confined space. *Explosion and Shock Waves* 2020;40(3).
- [16] Lyu Q, Zang X, Pan X, Ma P, Yu H, Jiang J. Effects of temperature and concentration on characteristic parameters of methanol explosion. *Explosion and Shock Waves* 2019;39(9).
- [17] Wu F, Yu H, Pan XH, Zang XW, Hua M, Wang H, et al. Experimental study of methanol atomization and spray explosion characteristic under negative pressure. *Process Safety and Environmental Protection* 2022;161:162-74.
- [18] Wu F, Wang H, Yu H, Zang XW, Pan XH, Hua M, et al. Experimental study on the lower explosion limit and mechanism of methanol pre-mixed spray under negative pressure. *Fuel* 2022;321:11.
- [19] Wu F, Pan XH, Wang H, Hua M, Yu H, Zang XW, et al. Experimental study on

- the explosion characteristic and flame propagation of methanol spray at different injection pressures. *Fuel* 2022;325:16.
- [20] Mitu M, Brandes E. Explosion parameters of methanol–air mixtures. *Fuel* 2015;158:217-23.
- [21] Grabarczyk M, Teodorczyk A, Di Sarli V, Di Benedetto A. Effect of initial temperature on the explosion pressure of various liquid fuels and their blends. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2016;44:775-9.
- [22] Beeckmann J, Cai L, Pitsch H. Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure. *Fuel* 2014;117:340-50.
- [23] Saeed K. Determination of the explosion characteristics of methanol – Air mixture in a constant volume vessel. *Fuel* 2017;210:729-37.
- [24] Mitu M, Brandes E, Hirsch W. Mitigation effects on the explosion safety characteristic data of ethanol/air mixtures in closed vessel. *Process Safety and Environmental Protection* 2018;117:190-9.
- [25] Mitu M, Brandes E. Influence of pressure, temperature and vessel volume on explosion characteristics of ethanol/air mixtures in closed spherical vessels. *Fuel* 2017;203:460-8.
- [26] Sun K, Zhang Q, Wang W, Niu S. Experimental study on explosion parameters of ethanol aerosol under high-temperature source ignition. *Fuel* 2022;311.
- [27] Zhang H, Wang Z, He Y, Xia J, Zhang J, Zhao H, et al. Ignition, puffing and sooting characteristics of kerosene droplet combustion under sub-atmospheric pressure. *Fuel* 2021;285.
- [28] Matzen M, Demirel Y. Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 2016;139:1068-77.
- [29] Astbury GR. A review of the properties and hazards of some alternative fuels. *Process Safety and Environmental Protection* 2008;86(6):397-414.
- [30] Bai C, Wang Y. Study of the explosion parameters of vapor–liquid diethyl ether/air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 2015;38:139-47.
- [31] Bai C, Liu W, Yao J, Zhao X, Sun B. Explosion characteristics of liquid fuels at low initial ambient pressures and temperatures. *Fuel* 2020;265.
- [32] Zhang C, Bai C, Yao J. Liquid component effect on the dispersion and explosion characteristics of solid-liquid mixed fuel. *Fuel* 2022;319.
- [33] Yao J, Zhang C, Liu W, Bai C, Zhao X, Sun B, et al. The explosion characteristics of diethyl ether-AI mixtures under different ambient conditions. *Combustion and*

Flame 2021;227:162-71.

- [34] Wang Y, Li W, Chang Q, Cheng J. Measurements of explosion parameters for diethyl ether/air mixtures at pre-ignition quasi-isotropic turbulence. *Fuel* 2021;292.
- [35] Van den Schoor F, Verplaetsen F. The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressures and temperatures. *J Hazard Mater* 2006;128(1):1-9.
- [36] The effect of drop size on flame propagation in liquid aerosols. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences* 1997;225(1162):375-92.
- [37] Heye C, Raman V, Masri AR. Influence of spray/combustion interactions on auto-ignition of methanol spray flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 2015;35(2):1639-48.
- [38] Krishna K, Rogers WJ, Mannan MS. The use of aerosol formation, flammability, and explosion information for heat-transfer fluid selection. *J Hazard Mater* 2003;104(1-3):215-26.
- [39] Wang G, Li Y, Li L, Qi F. Experimental and theoretical investigation on cellular instability of methanol/air flames. *Fuel* 2018;225:95-103.
- [40] Kourmatzis A, Pham PX, Masri AR. Characterization of atomization and combustion in moderately dense turbulent spray flames. *Combustion and Flame* 2015;162(4):978-96.
- [41] Zhang X, Yuan C, Zhou L, Zhao W, Liu Z, Wei H. Effects of initial temperature on ignition and flame propagation of dual-fuel mixture in mixing layer. *Combustion and Flame* 2021;225:468-84.
- [42] Mukhopadhyay S, Abraham J. Influence of compositional stratification on autoignition in n-heptane/air mixtures. *Combustion and Flame* 2011;158(6):1064-75.
- [43] Lipatnikov AN, Chomiak J. Effects of premixed flames on turbulence and turbulent scalar transport. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010;36(1):1-102.
- [44] Wang Z, Liu H, Reitz RD. Knocking combustion in spark-ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 2017;61:78-112.
- [45] Krisman A, Hawkes ER, Chen JH. The structure and propagation of laminar flames under autoignitive conditions. *Combustion and Flame* 2018;188:399-411.
- [46] Sun Y, Qian X, Yuan M, Zhang Q, Li Z. Investigation on the explosion limits and flame propagation characteristics of premixed methanol-gasoline blends. *Case Studies in Thermal Engineering* 2021;26.

Численное исследование структуры ламинарного предварительно перемешанного метановоздушного пламени, направленного на плоскую охлаждаемую преграду

Сластная Д.А.¹, Хребтов М.Ю.^{1,2}, Мулляджанов Р.И.^{1,2}, Дулин В.М.^{1,2}

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: da.slastnaya@gmail.com

Аннотация

В работе представлены результаты численного исследования структуры предварительно перемешанного метановоздушного пламени ($\phi = 0.92$, $Re = 1000$), направленного на плоскую охлаждаемую преграду, для различных расстояний между стенкой и кромкой сопла. Вычисления проведены методом прямого численного моделирования с детальным кинетическим механизмом GRI-MECH 3.0. Рассчитанные поля температуры соответствуют ранее полученным экспериментальным данным при тех же условиях. Анализ интенсивности теплового потока на стенке, а также распределений температуры и радиальной компоненты скорости на удалении от оси симметрии, показал, что решения для пламени, направленного на преграду, имеет автомодельный вид. Кроме этого, было определено, что максимальное количество диоксида азота выделяется в конфигурации, когда вершина конуса только соприкасается с поверхностью преграды.

Ключевые слова: прямое численное моделирование, ламинарное пламя, направленное на преграду, детальный кинетический механизм, laminarSMOKE, OpenFoam, GRI-MECH 3.0.

Введение

В промышленности горение чаще всего реализуется в закрытых камерах сгорания, где наличие стенок приводит к существенным изменениям характеристик пламени и кинетики химического реагирования. В результате взаимодействия пламени и пограничного слоя меняются структура и скорость распространения пламени, помимо этого возникают трудности со стабилизацией процесса горения. Наличие теплопередачи от пламени к холодной поверхности приводит к снижению температуры в пристенной области, что способствует замедлению многих реакций окисления. Вследствие этого, происходит неполное сгорание топлива и как результат –

образование областей с повышенным содержанием загрязняющих веществ [1]. Кроме этого, неравномерный тепловой поток от пламени вызывает локальные неоднородности температуры на поверхности стенки, что приводит к появлению областей локального перегрева, термических напряжений и повышенному износу материала стенки [2]. Таким образом, детальное понимание процессов взаимодействия пламени и стенки, исследование теплообмена и особенностей химического реагирования в пристенной области, важны для проектирования и модернизации камер сгорания с повышенной эффективностью и ресурсом, а также для снижения уровня выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

В литературных источниках приводятся данные об исследованиях реагирующих смесей, натекающих на преграду, при различных параметрах горелок, числах Рейнольдса, коэффициентах избытка топлива, расстояниях между соплом и преградой, изучается интенсивность теплообмена, структура пламени, а также возникновение автоколебаний. В работах [3-4] проведено комбинированное экспериментальное и численное исследование теплообмена в ламинарном предварительно перемешанном метановоздушном пламени, сталкивающимся с плоской поверхностью, при различных числах Рейнольдса и диаметрах горелки. Экспериментально установлено, что пик теплового потока зависит от расстояния между кромкой сопла и преградой, кроме того, для больших размеров горелки пик теплового потока смещен от оси симметрии. Для более подробного исследования влияния наличия преграды на пламя было проведено численное исследование, где было показано, что расположение пика теплового потока связано с пиком профиля осевой скорости.

Изучение как предварительно перемешанного, так и диффузионного метановоздушного пламени, натекающего на охлаждаемую пластину, в зависимости от коэффициента избытка топлива, числа Рейнольдса и расстояния между соплом и преградой проведено в работе [5]. При меньших расстояниях наблюдалась устойчивая осесимметричная структура пламени. При увеличении расстояния между соплом и преградой неустойчивость, вызванная силами плавучести, приводила к заметным колебаниям пламени. В зависимости от числа Рейнольдса, расстояния между соплом и преградой и коэффициентом избытка топлива пламя имело различную структуру. Измерения локального теплового потока на пластине выявили зависимость теплового потока от структуры пламени. В работе [6] получено аналитическое выражение для теплового потока ламинарного пламени, натекающего на плоскую пластину. Теплообмен в этом выражении зависит от расстояния между соплом и стенкой. Для проверки полученного

аналитического выражения проведены численные расчеты, которые хорошо согласуются с результатами аналитического вывода.

В работе [7] представлен анализ теплопередачи от пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси, поступающей из круглого сопла, к преграде. Исследовано влияние числа Рейнольдса, коэффициента избытка топлива и расстояния от сопла до преграды на характеристики теплообмена. В бедных и стехиометрических смесях выделяется максимальное количество тепловой энергии. Однако в бедном пламени часть выделяемой энергии расходуется на повышение температуры избытка воздуха. В богатом топливом пламени сгорание происходит неполностью, но за счет большей высоты пламени достигается более интенсивный теплообмен. Оптимальные тепловые характеристики наблюдаются, когда смесь близка к стехиометрической, а горелка расположена на таком расстоянии от поверхности мишени, что вершина конуса пламени только касается поверхности.

Исследованию неустойчивого горения посвящены работы [8-9]. В работе [8] проведено совместное экспериментальное и аналитическое изучение ламинарного предварительно перемешанного пламени, натекающего на преграду с контролируемой температурой, с акцентом на анализ периодических осцилляций в потоке. Было обнаружено шесть типов структур пламени в зависимости от расстояния от сопла до преграды, скорости истечения струи и коэффициента избытка топлива. Нестационарное поведение пламен моделировалось математической схемой, в которой горелка рассматривалась как резонатор Гельмгольца, генерирующий пульсации давления, зависящие от скорости потока. В экспериментальной работе [9], при исследовании неустойчивого горения ламинарного предварительно перемешанного метановоздушного пламени, было выявлено, что при определенных условиях в системе возникает неустойчивый режим, подобный резонансу Гельмгольца. Показано, что неустойчивость можно контролировать и даже подавлять, изменяя только температуру обода горелки.

Экспериментальное исследование структуры потока конусного предварительно перемешанного пропановоздушного пламени, направленного перпендикулярно на плоскую охлажденную преграду, проведено в работе [10]. Методом анемометрии по изображениям частиц получены поля скорости для различных расстояний между кромкой сопла и преградой. Обнаружено образование рециркуляционной зоны в потоке между конусом пламени и поверхностью, что объясняет снижение теплового потока на оси симметрии вблизи преграды. В последующей работе [11] были получены

поля температуры для метановоздушного пламени в той же конфигурации методом лазерно-индуцированной флюоресценции. Полученные данные подтверждают присутствие застойной зоны вблизи фронтальной точки, в которой имеет место циркуляция охлажденных продуктов сгорания.

Целью данной работы является численное исследование структуры потока и теплообмена для ламинарного конусного пламени, направленного перпендикулярно на плоскую холодную преграду. Изучаются характеристики пограничного слоя: зависимость осевой скорости и температуры от расстояния до преграды, а также представлены рассчитанные профили концентраций монооксида и диоксида азота в пограничном слое.

Основные уравнения и параметры моделирования

Моделирование реагирующей струи с использованием детальных кинетических механизмов осуществляется путем решения следующей системы уравнений: уравнение неразрывности (1), уравнение баланса импульса (2), закон сохранения массы отдельных компонент смеси Y_k (3) и уравнение баланса энергии (4) [12]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla(\rho u u) = -\nabla p + \nabla \tau + \rho g, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_k) + \nabla(\rho Y_k u) = -\nabla(\rho Y_k V_k) + \omega_k, \quad (3)$$

$$k = 1, \dots, N$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \nabla T = -\nabla q - \rho \nabla T \sum_{k=1}^N C_{(p,k)} Y_k V_k - \sum_{k=1}^N h_k \omega_k, \quad (4)$$

где t – время, $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$, ρ – плотность смеси, определяемая из уравнения состояния идеального газа:

$$\rho = p / RT \sum_{k=1}^N \frac{Y_k}{M_k}, \quad (5)$$

где p – давление смеси, R – универсальная газовая постоянная, T – температура смеси, M_k – молярная масса k -го компонента смеси, u – скорость

смеси, τ – тензор вязких напряжений, Y_k – массовая доля, причем $\sum_{k=1}^N Y_k = 1$. V_k – скорость диффузии k -го химического соединения. Предполагается, что диффузионный перенос массы осуществляется за счет градиента концентрации (закон Фика), а также за счет градиента температуры – термодиффузия (эффект Соре), из этого скорость диффузии имеет следующий вид:

$$V_k = -\frac{D_k}{Y_k} \nabla Y_k - \frac{D_k \theta_k}{X_k T} \nabla T, \quad (6)$$

где D_k, θ_k, X_k – усредненный коэффициент диффузии, коэффициент термодиффузии и мольная доля k -го компонента смеси, соответственно. q – вектор теплового потока, представленный в следующем виде:

$$q = -\lambda \nabla T + q_{rad}, \quad (7)$$

λ – коэффициент теплопроводности, тепловой поток за счет излучения q_{rad} определяется с помощью оптической модели излучения, где предполагается, что основной вклад в излучение вносят молекулы H_2O , CO , CO_2 , CH_4 . h_k – энтальпия образования k -го компонента смеси.

Скорость образования k -го компонента смеси является суммой скоростей ω_{kj} по всем реакциям:

$$\omega_k = \sum_{j=1}^M \omega_{kj} = M_k \sum_{j=1}^M \nu_{kj} \Theta_j, \quad (8)$$

где ν_{kj} – разница стехиометрических коэффициентов, Θ_j – скорость протекания j -ой реакции, которая определяется через скорость прямой и обратной реакции. Скорость прямой реакции определяется с помощью эмпирического закона Аррениуса:

$$K_{fj} = A_{fj} T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{T_{fj}}{T}\right), \quad (9)$$

где A_{fj} – предэкспоненциальная постоянная, β_j – температурный показатель, T_{fj} – температура активации. Скорость обратной реакции вычисляется через скорость прямой реакции и константы равновесия.

В работе исследуется реагирующий поток, образованный осесимметричным сужающимся соплом с выходным диаметром $D = 15$ мм (сопло с профилем Витошинского). На выходе из сопла предварительно перемешанная метановоздушная смесь с коэффициентом избытка топлива

$\phi = 0.92$ имеет ударный профиль с числом Рейнольдса равным $Re = 1000$ (параметры соответствуют аналогичному эксперименту [11]). Преградой является плоская поверхность постоянной температуры $T_{\text{wall}} = 371$ К, расстояние до которой от кромки сопла варьировалось: $h/D = 1, 2, 3$. Расчетная область представляет собой сектор цилиндра с углом раствора 5° . Вычислительная сетка состоит из 2×10^5 призматических ячеек, со сгущением на фронте пламени до 5 мкм. При этом, на толщину фронта пламени приходится порядка 15 узлов сетки.

Вычисления проводятся на основе открытого вычислительного кода OpenFOAM, где для разрешения гидродинамики используется метод конечных объемов в сжимаемой постановке. Моделирование реагирующей струи осуществляется путем решения системы уравнений: неразрывности, баланса импульса, баланса массы отдельных компонент смеси и баланса энергии. Химическая кинетика определяется с помощью расчетного пакета laminarSMOKE [13-14], позволяющего учитывать детальные механизмы реакций. Данные об элементарных реакциях задаются отдельным файлом в формате CHEMKIN [15]. Используемый кинетический механизм включает 53 компонента смеси и 324 реакции (GRI-MECH 3.0). Задача решается в осесимметричной нестационарной постановке с учетом сил плавучести.

Результаты

В ходе численного моделирования были получены поля скорости, температуры и массовых долей отдельных компонент смеси (53 соединения, входящие в кинетический механизм GRI-MECH.3.0). Для валидации полученных данных было проведено сравнение полей температуры с экспериментальными данными, полученными методом лазерно-индуцированной флюоресценции при аналогичных геометрии и начальных условиях [11]. Сравнение численных и экспериментальных данных для трех конфигураций расположения преграды $h/D = 1, 2, 3$ представлено на рисунке 1. Видно, что расчет хорошо воспроизводит структуру пламени, наблюдаемую в эксперименте, но наблюдаются небольшие отличия в максимальных значениях температуры (в расчете максимум температуры ~ 200 К больше). Также на рисунке 1 изображены изотермы: черная линия – $T = 1700$ К, белая линия – $T = 2000$ К. Для температуры $T = 1700$ К изотермы, полученные в эксперименте и численном моделировании, имеют подобные формы. Для более высокой температуры $T = 2000$ К наблюдаются более существенные различия: численные данные дают более гладкий график, схожий с изотермой $T = 1700$ К.

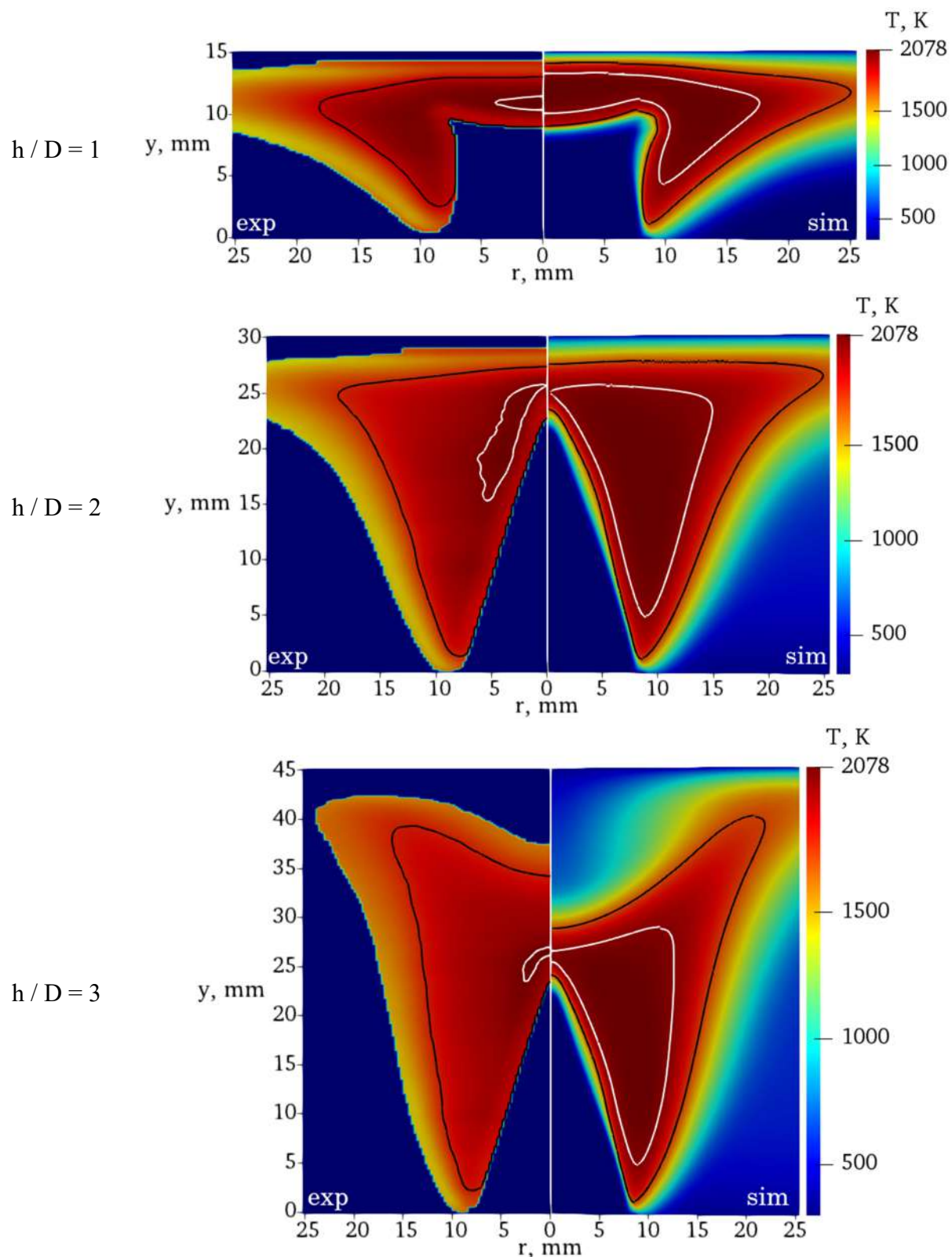


Рисунок 1. Сравнение полей температуры пламени, направленного на плоскую охлаждаемую преграду, полученных в ходе эксперимента (слева) и численного моделирования (справа), для трех конфигураций расположения преграды $h/D = 1, 2, 3$ (сверху вниз); линиями представлены изотермы: черная линия – изотерма $T = 1700$ К, белая линия – изотерма $T = 2000$ К

Для более детального понимания процессов, происходящих в пламени, направленном на плоскую охлаждаемую преграду, были построены линии тока и векторные поля скорости для $h/D = 1, 2, 3$ (рисунок 2). Заметим, что максимум скорости достигается на фронте пламени, что соответствует теоретическим представлениям. Для конфигурации $h/D = 3$ вниз по потоку за соплом наблюдается зона рециркуляции, формирование которой обсуждалось в предыдущих работах.

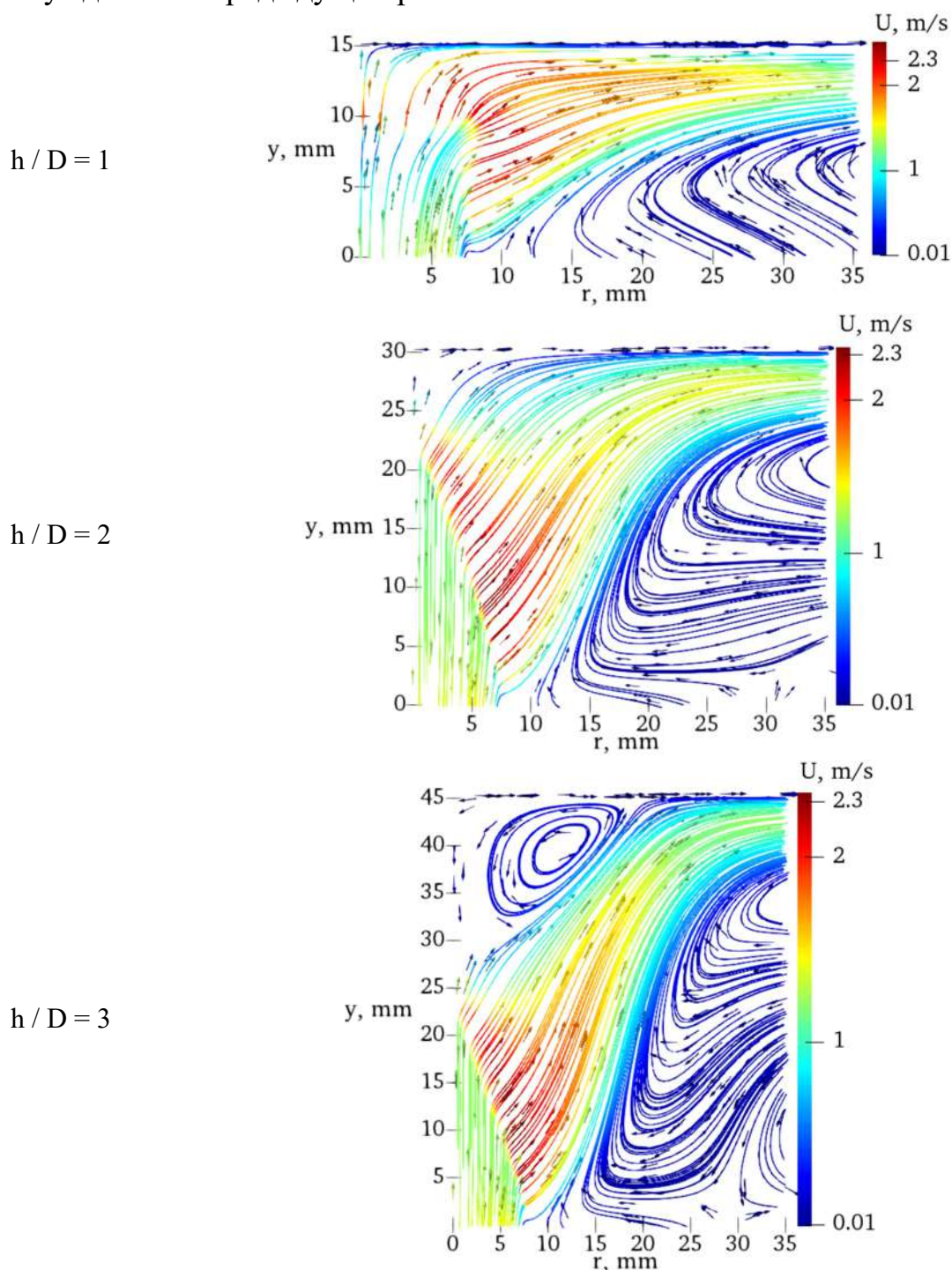


Рисунок 2. Линии тока и векторные поля скорости для пламени, направленного на плоскую охлаждаемую преграду, для трех конфигураций расположения преграды $h/D = 1, 2, 3$ (сверху вниз)

Плотность теплового потока на преграду со стороны газа рассчитывалась как: $q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}$. Распределение данной величины для трех рассмотренных конфигураций $h/D = 1, 2, 3$ представлено на рисунке 3. Заметим, что после достижения определенного расстояния от оси симметрии ($r/D = 2$) распределение имеют одинаковый вид. Для анализа полученного результата было проведено сравнение радиальной компоненты скорости и температуры при $r = 2D$ в направлении нормали y^* к поверхности преграды рисунки 4 и 5, соответственно. Для трех рассматриваемых конфигураций $h/D = 1, 2, 3$ распределения радиальной компоненты скорости и температуры имеют подобные формы. В результате чего можно сделать вывод, что при расстояниях более двух калибров от оси симметрии решение для пламени, направленном на плоскую охлаждаемую преграду, при трех конфигурациях расположения преграды $h/D = 1, 2, 3$ имеют автомодельный вид.

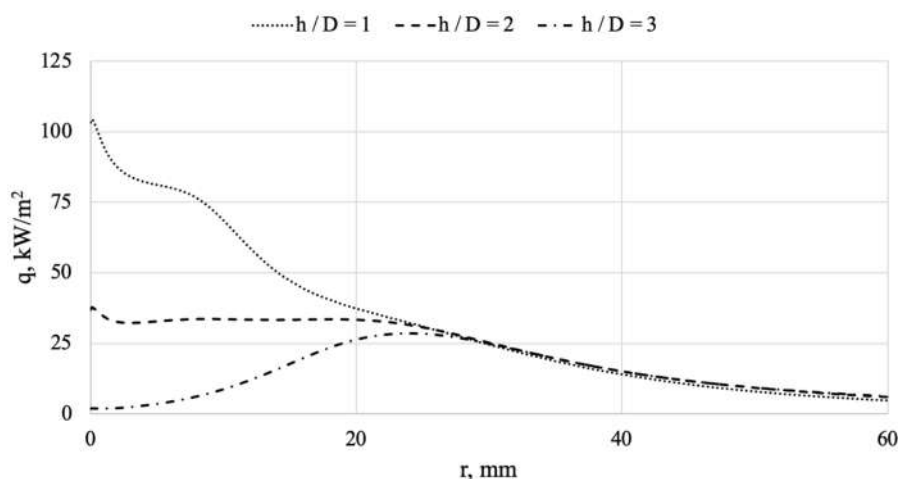


Рисунок 3. Радиальное распределение плотности теплового потока для различных конфигураций: $h/D = 1, 2, 3$

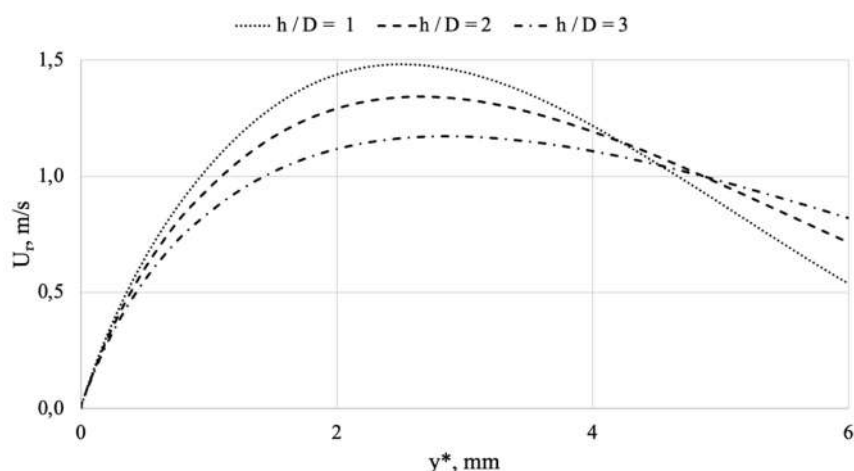


Рисунок 4. Распределение радиальной компоненты скорости в пламени, направленном на преграду, при $r = 2D$ по нормали к поверхности преграды для различных конфигураций: $h/D = 1, 2, 3$

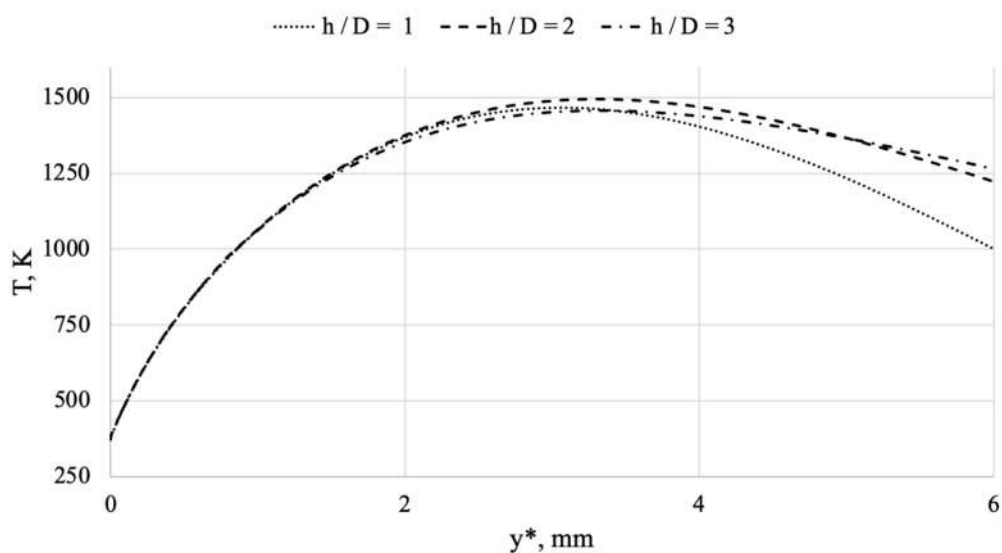


Рисунок 5. Распределение температуры в пламени, направленного на преграду, при $r = 2D$ по нормали к поверхности преграды для различных конфигураций: $h/D = 1, 2, 3$

Для анализа выделения загрязняющих веществ в пламени, направленном на преграду рассмотрены распределения массовых долей монооксида азота и диоксида азота в пограничном слое на расстоянии $r = 2D$ от оси симметрии по нормали к поверхности преграды рисунок 6 и 7, соответственно. Распределения для всех трех конфигураций расположения преграды имеют схожий вид. Максимальное количество NO_2 формируется вблизи преграды, дальнейшее уменьшение количества диоксида азота связано с повышением температуры (рисунок 5 на интервале от 0 до 2 мм по нормали к преграде): NO_2 быстро переходит в NO , что демонстрируют рисунки 6 и 7. На интервале от 2 до 4 мм градиент температуры становится меньше, в результате чего концентрация диоксида азота перестает меняться, а монооксид, вступая в другие цепные реакции продолжает расходоваться. Дальнейшее заметное уменьшение температуры на интервале от 4 до 6 мм приводит к ускорению процессов формирования NO_2 и увеличению его концентрации. Заметим, что максимальное количество диоксида азота наблюдается для конфигурации, когда преграда расположена таким образом, что вершина конуса только касается поверхности преграды.

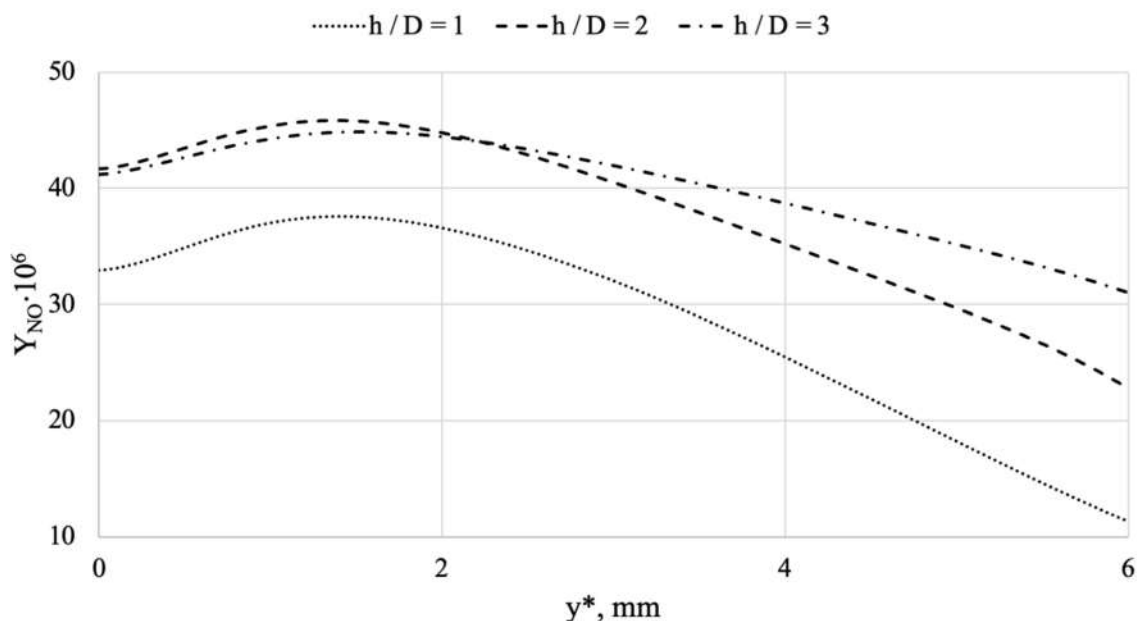


Рисунок 6. Распределение массовой доли монооксида азота NO в пламени, направленного на преграду, при $r = 2D$ по нормали к поверхности преграды для различных конфигураций: $h/D = 1, 2, 3$

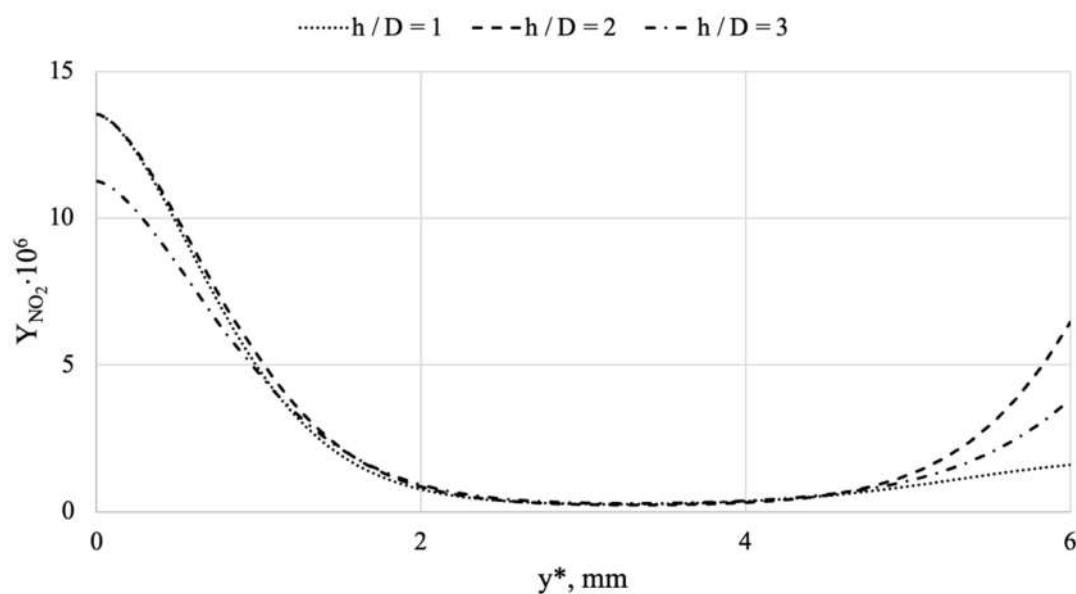


Рисунок 7. Распределение массовой доли диоксида азота NO₂ в пламени, направленного на преграду, при $r = 2D$ по нормали к поверхности преграды для различных конфигураций: $h/D = 1, 2, 3$

Выводы

В результате численного моделирования в расчетном коде laminarSMOKE ламинарного предварительно перемешанного метановоздушного пламени, направленного на плоскую охлаждаемую преграду, были получены распределения скорости, температуры и концентрации 53 компонент,

входящих в кинетический механизм GRI-MECH 3.0. Исследовано изменение структуры пламени при различных расстояниях от кромки сопла до стенки (один, два и три калибра). Рассчитанные поля температуры сравнивались с результатами экспериментального исследования, проведенного методом лазерно-индуцированной флуоресценции. Полученная в ходе численного моделирования структура пламени, направленного на преграду, повторяла экспериментальные наблюдения. Кроме этого, распределения температуры пламени согласуются с экспериментальными данными для температуры ниже 1900 К, для более высоких температур наблюдаются небольшие различия.

Изучено распределение плотности теплового потока на преграду со стороны пламени для трех рассмотренных конфигураций. Было отмечено, что при расстояниях от оси симметрии более двух калибров плотность теплового потока имеет практически одинаковое распределение вне зависимости от расположения преграды. Сравнение профилей температуры и радиальной компоненты скорости на расстоянии двух калибров от оси симметрии по нормали к поверхности преграды показало схожие зависимости. Это является основанием предполагать автомодельность решения на удалении от оси симметрии для основных характеристик пламени, направленного на преграду (вне зависимости от расстояния между кромкой сопла и стенкой). Использование детальной кинетики позволило получить распределения массовых долей монооксида азота и диоксида азота в расчетной области. Было показано, что максимальное количество диоксида азота формируется в конфигурации, когда вершина конуса только соприкасается с поверхностью преграды.

Исследование выполнено в рамках государственного задания.

Вычислительные мощности суперкомпьютера «Каскад» ИТ СО РАН / НГУ предоставлены в рамках государственного задания.

Литература

1. Dreizler A., Böhm B. Advanced laser diagnostics for an improved understanding of premixed flame-wall interactions // Proc. of the Combustion Institute. 2015. Vol. 35, No. 1. P. 37-64.
2. Chander S., Ray A. Flame impingement heat transfer: a review // Energy Conversion and Management. 2005. Vol. 46, No. 18-19. P. 2803-2837.

3. Chander S., Ray A. An experimental and numerical study of stagnation point heat transfer for methane/air laminar flame impinging on a flat surface // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2008. Vol. 51, No. 13-14. P. 3595-3607.
4. Chander S., Ray A. Experimental and numerical study on the occurrence of off-stagnation peak in heat flux for laminar methane/air flame impinging on a flat surface // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2011. Vol. 54, No. 5-6. P. 1179-1186.
5. Tuttle S.G., Webb B.W., McQuay M.Q. Convective heat transfer from a partially premixed impinging flame jet. Part I: Time-averaged results // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2005. Vol. 48. No. 7. P. 1236-1251.
6. Remie M.J., Cremers M.F.G., Schreel K.R.A.M., De Goey L.P.H. Analysis of the heat transfer of an impinging laminar flame jet // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2007. Vol. 50, No. 13-14. P. 2816-2827.
7. Kuntikana P., Prabhu S. V. Impinging premixed methane-air flame jet of tube burner: thermal performance analysis for varied equivalence ratios // Heat and Mass Transfer. 2019. Vol. 55. P. 1301-1315.
8. Fernandes E.C., Leandro R. E. Modeling and experimental validation of unsteady impinging flames // Combustion and Flame. 2006. Vol. 146. No. 4. P. 674-686.
9. Mejia, D., Selle, L., Bazile, R., Poinso, T. Wall-temperature effects on flame response to acoustic oscillations // Proceedings of the Combustion Institute. 2015. Vol. 35. No. 3. P. 3201-3208.
10. Кравцов З.Д., Толстогузов Р.В., Чикишев Л.М., Дулин В.М. О формировании застойной зоны в потоке между пламенем в форме конуса и плоской преградой // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. №. 2. С. 329-332.
11. Tolstoguzov R.V., Chikishev L.M. Temperature field measurements between a Bunsen flame and flat a cold plate by using PLIF // J. of Physics: Conf. Series. 2022. Vol. 2233, No. 1. P. 012014-1-012014-4.
12. Poinso T., Veynante D. Theoretical and numerical combustion. // RT Edwards, Inc., 2005.
13. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. Numerical modeling of laminar flames with detailed kinetics based on the operator-splitting method // Energy and Fuels. 2013. Vol. 27, No. 12. P. 7730-7753.
14. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. A computational tool for the detailed kinetic modeling of laminar flames: Application to C₂H₄/CH₄ coflow flames // Combustion and Flame. 2013. Vol. 160, No. 5. P. 870-886.
15. Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia National Lab. (SNL-CA), Livermore, USA, 1989. No. SAND-89-8009.

Научное издание

X Международный семинар по структуре пламени

**Новосибирск, Россия
9-13 октября 2023 г.**

Сборник научных статей

Самостоятельное электронное издание

Оригинал-макет подготовлен в ИХКТ СО РАН
Ответственный за выпуск А.Г. Шмаков
Технический редактор К.Н. Осипова

Минимальные системные требования:
Тип компьютера, процессор, сопроцессор Pentium 4
Оперативная память (RAM) 256 Мб
Необходимо на жестком диске (HDD) 10 Гб
Операционные системы Windows XP
Дополнительные программные средства Adobe Acrobat 7.0

Сибирское отделение РАН
630090, просп. Акад. Лаврентьева, 17

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics & Combustion SB RAS
Institutskaya st., 3
630090 Novosibirsk
Telephone: +7(383) 3333346
Fax: +7(383) 3307350
E-mail: isfs10@kinetics.nsc.ru