МЕТОДИКА РАСЧЕТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

ДИДЕНКО В. Н., ФАХРАЗИЕВ И. И.

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова,
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

АННОТАЦИЯ. Используются основные положения теории теплового взрыва и известные значения температуры самовоспламенения индивидуальных алканов в стандартных условиях. Установлена идентичность зависимостей температуры самовоспламенения различных метан-алкан-воздушных смесей от содержания алканов C_{2+} . Установлено наличие двух областей с противоположным влиянием содержания алканов C_{2+} на температуру самовоспламенения этих смесей. Установлены условия, при которых температура самовоспламенения сложных метан-алкан-воздушных смесей не зависит от соотношения алканов и определяется только их суммарным содержанием. Сравниваются результаты расчетов и независимых экспериментов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: алканы, смеси, самовоспламенение, температура, методика, расчет, верификация.

Принятые обозначения: W – скорость реакции; C_A, χ_A, C_B, χ_B – молярные концентрации и объемные доли горючего компонента (А) и воздуха (В) в газовой смеси; φ_A – объемная доля горючего компонента (А) в горючей части газовой смеси по модельной структуре; γ_A, γ_B – частный порядок реакции по горючему компоненту (А) и воздуху (В); γ – общий порядок предпламенной реакции окисления горючего компонента; α – коэффициент теплоотдачи, $Вт / (м^2 \cdot К)$; k_0 – предэкспоненциальный множитель; S – поверхность теплоотдачи, $м^2$; V – объем, занимаемый газом, $м^3$; $T_{кр}$ – температура предвзрывного разогрева газа, $К$; $T_{св}$ – температура самовоспламенения, $К$; E – эффективная энергия активации предпламенных реакций, $кДж / моль$; R – универсальная газовая постоянная, $Дж / (моль \cdot К)$; Q – теплота сгорания газовой смеси, $Дж / м^3$; Q_H – низшая теплота сгорания алкана, $Дж / м^3$; P – абсолютное давление газа, $МПа$; V_G, V_A, V_B, V_B – парциальные объемы горючего (Г), горючего компонента (А), обычного балласта (В), и воздуха (В).

Аббревиатуры: ГВС – газовой смесь; ГК – горючий компонент; ПНГ – попутный нефтяной газ; КПГ – компримированный природный газ; ДВС – двигатель внутреннего сгорания.

Актуальность исследований обусловлена современными тенденциями к использованию ПНГ и КПГ в качестве топлива для ДВС различного назначения. Эти газы, как правило, содержат гомологи метана, ухудшающие моторные свойства газа за счет снижения его детонационной стойкости. Критериями детонации могут служить температура или задержка самовоспламенения газовых топливных смесей, определяемые опытным путем при отсутствии расчетных методик их определения. В данной работе излагается методика расчетного определения $T_{св}$ ГВС алканов в условиях, предусмотренных ГОСТ [1 – 2]. По этим стандартам $T_{св}$ определяется как минимальное значение начальной температуры сосуда, при которой происходит самовоспламенение определенной порции газа, подаваемой в нагретый сосуд при атмосферном давлении. В разработанной методике, инженерной по своей сути и назначению, не детализируются сложные физико-химические процессы, протекающие при самовоспламенении ГВС алканов, и содержится ряд упрощающих допущений.

Основные положения методики:

- воспламенение ГВС с несколькими ГК инициируется первичным самовоспламенением компонента, у которого кинетические характеристики и парциальное давление обеспечивают опережающее развитие самоускоряющихся, суммарно экзотермических реакций при данной температуре смеси;
- критерием самовоспламенения ГК ГВС является T_{CB} ;
- T_{CB} рассматриваемых ГК (алканов) зависит от числа атомов углерода в их химических формулах, величины χ_A в смеси с воздухом и P смеси;
- стохастический характер самовоспламенения для стехиометрических смесей ГК с воздухом проявляется через наличие «верхнего» и «нижнего» пределов T_{CB} , определяемой в специальных опытах по ГОСТ [1 – 2] при атмосферном давлении;
- предпламенные реакции во всех ГК смеси, вплоть до самовоспламенения одного из них, протекают изолированно и в соответствии с парциальными давлениями и кинетическими константами;
- изменением C_A и C_B в предпламенных реакциях до самовоспламенения ГВС можно пренебречь и измерять W по начальным концентрациям;
- скорость цепной реакции самовоспламенения описывается зависимостью, подобной уравнению Аррениуса с эффективными кинетическими константами.

Для скорости предпламенной реакции окисления i -го горючего компонента в смеси с воздухом принято следующее кинетическое уравнение [3]:

$$W_i = k_0 \cdot C_A^{\gamma_{Ai}} \cdot C_B^{\gamma_{Bi}} \cdot \sqrt{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right). \quad (1)$$

$$\text{При } C_A^{\gamma_{Ai}} = \frac{P}{RT} \chi_{Ai} \text{ и } C_B^{\gamma_{Bi}} = \frac{P}{RT} \chi_{Bi},$$

$$W_i = k_0 \cdot \frac{P^\gamma}{R^\gamma T^\gamma} \chi_A^{\gamma_{Ai}} \cdot \chi_B^{\gamma_{Bi}} \cdot \sqrt{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (2)$$

где $\gamma = \gamma_{Ai} + \gamma_{Bi}$.

Порядок реакции, как известно, определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции.

Принимая условие самовоспламенения газа в виде:

$$Q \cdot V \cdot W_{KP} = \alpha \cdot S \cdot (T_{KP} - T_{CB}), \quad (3)$$

а также полагая по [3]:

$$T_{KP} - T_{CB} \approx \frac{R \cdot T_{CB}^2}{E}; \quad (4)$$

$$W_{KP} = e \cdot W_{CB},$$

можно по алгоритму [3] получить уравнение, связывающее T_{CB} и P_{CB} i -го ГК:

$$\ln \frac{P}{T_{CBi}^2} = \frac{E_i}{\gamma R T_{CBi}} + \frac{1.5 - \gamma}{\gamma} \cdot \ln T_{CBi} + B_1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \ln(\chi_A^{\gamma_{Ai}} \cdot \chi_B^{\gamma_{Bi}}) \quad (5)$$

$$B_1 = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \frac{\alpha \cdot S \cdot R^{\gamma+1}}{Q_i \cdot V \cdot k_0 \cdot E_i \cdot e}. \quad (6)$$

Общепринятая структура горючей ГВС включает горючую часть («горючее») и воздух. Горючее состоит из одного или нескольких ГК и обычного балласта (негорючие газы и азот, сверхвоздушного). По разработанной методике, при моделировании реакций самовоспламенения в рассматриваемом ГК, используется «модельная» структура горючей части ГВС. Использование этой структуры вызвано принятым допущением об изолированности протекания предпламенных реакций во всех ГК смеси до самовоспламенения одного из них. Модельная структура горючей части ГВС включает рассматриваемый ГК и суммарный балласт – сумму обычного и условного балластов. Условный балласт – это все ГК (за вычетом рассматриваемого), которые полагаются «замороженными», то есть инертными в реакциях самовоспламенения рассматриваемого ГК. Условный балласт не равен нулю только для горючего с двумя и более ГК.

В уравнениях (1), (2) и (5) содержание в смеси i -го ГК характеризуется двумя величинами: χ_{Ai} и χ_{Bi} , относящимися ко всей ГВС. В разработанной методике используется одна величина – φ_{Ai} , характеризующая только горючую часть ГВС. Где φ_{Ai} – объемная доля рассматриваемого i -го ГК в горючей части ГВС по модельной структуре.

$$\varphi_{Ai} = \frac{V_{Ai}}{V_{\Gamma}} = \frac{V_{Ai}}{\sum_1^n V_{Ai} + \sum_1^n V_{Bi}} = \frac{V_{Ai}}{V_{Ai} + V_B + \sum_2^n V_{Ai}}, \quad (7)$$

где n – количество ГК в ГВС; $V_B = \sum_1^n V_{Bi}$ – парциальный объем обычного балласта;

$\sum_2^n V_{Ai}$ – парциальный объем условного балласта (при $n \geq 2$); $V_B + \sum_2^n V_{Ai}$ – парциальный объем суммарного балласта (при $n \geq 2$).

По определению $\varphi_{Ai} \leq 1$. Связь между χ_{Ai} и χ_B устанавливается из следующих соотношений:

$$\chi_{Ai} = \frac{V_{Ai}}{\sum_1^n V_{Ai} + V_B + \sum_1^n V_{Bi}}; \chi_{Bi} = \frac{V_{Bi}}{\sum_1^n V_{Ai} + V_B + \sum_1^n V_{Bi}}; \varphi_{Ai} = \frac{V_{Ai}}{\sum_1^n V_{Ai} + V_B},$$

$$\chi_{Ai} = \varphi_{Ai}(1 - \chi_B), \quad (8)$$

$$\chi_B = \frac{V_B}{\sum_1^n V_{Ai} + V_B + \sum_1^n V_{Bi}} = \sum_1^n \chi_{Bi}.$$

Следует особо подчеркнуть, что, в отличие от χ_A , величина φ_A может быть равна единице. Как следует из (7), равенство $\varphi_{Ai} = 1$, выполняется при нулевом суммарном балласте, чему соответствует ГВС с горючей частью из одного ГК и без простого балласта («чистое однокомпонентное горючее»).

Неравенство $\varphi_{Ai} < 1$ имеет место в следующих случаях:

- а) если горючее с одним или несколькими ГК содержит простой балласт;
- б) если горючее с несколькими ГК не содержит простой балласт, но состоит из нескольких ГК, которые при рассмотрении реакций в ГК (Ai) полагаются условным балластом в количестве $(1 - \varphi_{Ai})$.

Как следует из (7), при $V_B = \sum_2^n V_{Ai}$ величина φ_{Ai} одинакова как для горючего с обычным балластом и одним ГК, так и для многокомпонентного горючего без обычного балласта. Это равенство позволяет производить прямой перенос результатов расчетного определения T_{CB} ГВС с одним ГК, «разбавленным» обычным балластом, на тот же ГК в ГВС с многокомпонентной горючей частью без обычного балласта.

С учетом (8) уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$W_i = k_0 \cdot \frac{P^\gamma}{R^\gamma T^\gamma} [\varphi_{Ai} (1 - \chi_B)]^{\gamma_{Ai}} \cdot \chi_B^{\gamma_{Bi}} \cdot \sqrt{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right). \quad (9)$$

Как известно, в начальный период реакции изменением концентрации всех веществ можно пренебречь и скорость реакции измерять по концентрации характерного компонента при общем порядке реакции [3]. В разработанной методике пренебрегается изменением концентрации компонента находящегося в избытке, то есть воздуха, что учитывается в замене k_0 на k_1 . При таком допущении, уравнения (2) и (5) с двумя переменными χ_A и χ_B преобразуются в уравнения с одной переменной φ_{Ai} :

$$W_i = k_1 \cdot \frac{P^\gamma}{R^\gamma T^\gamma} \cdot \varphi_{Ai}^\gamma \cdot \sqrt{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (10)$$

$$\ln \frac{P \cdot \varphi_{Ai}}{T_{CBi}^2} = \frac{E_i}{\gamma RT_{CBi}} + \frac{1.5 - \gamma}{\gamma} \cdot \ln T_{CBi} + B_2, \quad (11)$$

$$B_2 = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \frac{\alpha \cdot S \cdot R^{\gamma+1}}{Q_i \cdot V \cdot k_1 \cdot E_i \cdot e}. \quad (12)$$

Как следует из (12), величина B_2 зависит от теплоты предпламенных реакций Q_i ГК в ГВС. При $Q_i = \varphi_{Ai} \cdot Q_{Hi}$ и $P = P_{атм}$ уравнения (13) и (14) приобретают законченный вид:

$$\ln \frac{P \cdot \varphi_{Ai}}{T_{CBi}^2} = \frac{E_i}{\gamma RT_{CBi}} + \frac{1.5 - \gamma}{\gamma} \cdot \ln T_{CBi} - \frac{1}{\gamma} \ln \varphi_{Ai} + B_{\varphi_{Ai}=1}, \quad (13)$$

$$B_{\varphi_{Ai}=1} = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \frac{\alpha \cdot S \cdot R^{\gamma+1}}{Q_{Hi} \cdot V \cdot k_1 \cdot E_i \cdot e}. \quad (14)$$

Значения постоянной $B_{\varphi_{Ai}=1}$ определяются по величине T_{CBi} индивидуальных алканов в стандартных условиях [1 – 2].

Уравнения (13) и (14) использовались для получения зависимостей T_{CBi} от φ_{Ai} ГВС алканов (Ai) при атмосферном давлении.

В табл. 1 приведены параметры алканов $C_1 - C_4$, принятые в расчетах. Для нахождения границ возможного изменения T_{CBi} в реальных условиях рассматривались четыре варианта определения $B_{\varphi_{Ai}=1}$: по t_{CB}^B для всех алканов; по t_{CB}^H для всех алканов; по среднему значению $\overline{t_{CB}} = (t_{CB}^B + t_{CB}^H) / 2$ для всех алканов; по t_{CB}^B для метана и по t_{CB}^H для алканов C_{2+} .

Значения параметров алканов $C_1 - C_4$ принятые в расчетах

Параметры		Газ			
		Метан CH_4	Этан C_2H_6	Пропан C_3H_8	Бутан C_4H_{10}
t_{CB} в стандартных условиях	$t_{CB}^H, ^\circ C$	537.0	510.0	466.0	372
	$t_{CB}^B, ^\circ C$	800	694	588	570
E , кДж/моль [3]		131.98	196.94	180.16	13826
Общий порядок предпламенной реакции γ		2	2	2	2
Постоянная $B_{\varphi_A=1}$	по $t_{CB}^H, ^\circ C$	-25.4049	-30.4133	-29.5423	-27.2257
	по $t_{CB}^B, ^\circ C$	-23.6423	-28.2842	-28.3877	-25.6254

На рис. 1 представлены результаты расчетного определения t_{CB} ГВС отдельных алканов $C_1 - C_4$ при различных значениях φ_{Ai} .

Для верификации методики авторы обращаются к результатам экспериментов [4 – 5], проведенных относительно недавно и на современном оборудовании в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Авторы [4] констатируют, что, кроме их предыдущих работ [6 – 9] и единичных публикаций зарубежных авторов [10 – 11], в литературных источниках отсутствуют результаты систематических исследований влияния состава газовых смесей на их детонационные характеристики.

В экспериментах [4 – 5] на установке перепускного типа определялась задержка самовоспламенения газовых смесей с различной концентрацией алканов в замкнутом объеме. В этой установке предварительно перемешанные смеси при атмосферном давлении подавались в вакуумированный реактор, нагретый до заданной температуры, а задержка самовоспламенения определялась как время от момента выравнивания давления в реакторе после перепуска смеси до момента резкого подъема давления в результате самовоспламенения смеси. В экспериментах с одинаковой начальной температурой реактора время задержки самовоспламенения коррелируется с температурой самовоспламенения: чем выше температура самовоспламенения, тем больше время ее достижения (задержка самовоспламенения). Таким образом, расчетные графики зависимости t_{CB} ГВС отдельных алканов и их смесей от φ_{Ai} и экспериментальные графики зависимости, задержки воспламенения этих же ГВС от концентрации алканов должны иметь одинаковый характер, то есть качественно согласовываться. Количественное согласование при этом невозможно из-за отсутствия опытных данных по t_{CB} ГВС отдельных алканов с различной концентрацией и их смесей.

Как следует из рис. 1, а, б, в области $\varphi_{алкан\ C_{2+}} \leq 0.10$ кривые $t_{CB} = t_{CB}(\varphi_A)$ резко идут вверх, то есть малые изменения $\varphi_{алкан\ C_{2+}}$ вызывают большие и нарастающие изменения t_{CB} . Эта повышенная чувствительность t_{CB} к изменению концентрации алканов $C_2 - C_4$ в области $\varphi_{алкан\ C_{2+}} \leq 0.10$ в экспериментальных исследованиях должна проявляться в виде большого разброса опытных данных.

Рис. 1. Зависимость t_{CB} алканов $C_1 - C_4$ от величины φ_{Ai} при атмосферном давлении:
а) – постоянная $B_{\varphi_{Ai}=1}$ определялась по t_{CB}^B , б) – постоянная $B_{\varphi_{Ai}=1}$ определялась по t_{CB}^H

Также получено, что все графики $t_{CB} = t_{CB}(\varphi_A)$ алканов $C_2 - C_4$ на рис. 1. б пересекаются в одной точке при $\varphi_{Ai} \approx 0.10$. Этот интересный результат хорошо согласуется с данными экспериментов [4 – 5], где было установлено, «что для индивидуальных алканов $C_1 - C_4$ в тех же условиях наблюдаемая задержка самовоспламенения была практически одинакова».

Результаты расчетов t_{CB} отдельных алканов $C_1 - C_4$ с различными значениями φ_{Ai} в ГВС (рис. 1, а, б) были использованы для нахождения t_{CB} метан-алкановых ГВС. (Следует заметить, что такие ГВС с двумя ГК в работах [4 – 9] называются бинарными). В соответствии с разработанной методикой, алканы (A_1) и (A_2) горючего с двумя ГК и без обычного балласта, считаются условным балластом по отношению друг к другу. Тогда по зависимости (7):

$$\varphi_{A1} = \frac{V_{A1}}{V_{A1} + V_{A2}}; \varphi_{A2} = \frac{V_{A2}}{V_{A1} + V_{A2}},$$

$$\varphi_{A1} + \varphi_{A2} = 1.$$

На этом основании, в ГВС двух ГК (метана и алкана) величину $\varphi_{метан}$ можно выразить через содержание другого алкана C_{2+} как $\varphi_{метан} = 1 - \varphi_{алкан\ C_{2+}}$. Это позволило перестроить рис. 1, а, б, сохранив только рабочие области воспламенения. На рис. 2 дан пример такого перестроения для метан-бутановой ГВС при постоянной $B_{\varphi_A=1}$, вычисленной по t_{CB}^B . Рабочая область ограничена сверху ломанной кривой самовоспламенения этой горючей ГВС ($d-i-f$). В общем случае, точки на левой ветви ($d-i$) кривой ($d-i-f$) соответствуют самовоспламенению метано-воздушных смесей с объемными долями метана $\varphi_{метан} = 1 - \varphi_{алкан\ C_{2+}}$. Точки на правой ветви ($i-f$) соответствуют самовоспламенению газоздушных смесей алканов C_{2+} с объемными долями $\varphi_{алкан\ C_{2+}}$. На рис. 3 представлены в совмещенном виде кривые самовоспламенения метан-этановой, метан-пропановой и метан-бутановой ГВС. Для этих смесей значение $B_{\varphi_A=1}$ определялось по t_{CB}^B для метана и по t_{CB}^H для алканов C_{2+} при стандартных условиях.

**Рис. 2. Пример кривой самовоспламенения для ГВС с двумя алканами.
Метан-бутановая воздушная смесь. Расчет $B_{\varphi_A=1}$ по t_{CB}^B**

Рис. 3. Кривые воспламенения метан-этановой, метан-пропановой и метан-бутановой воздушных смесей.

Расчет $B_{\varphi_A=1}$ по t_{CB}^B для метана и по t_{CB}^H для алканов C_{2+} , $\varphi_{метан} = 1 - \varphi_{алкан C_{2+}}$

Из анализа рис. 2 и рис. 3 следует ряд выводов о закономерностях воспламенения метан-алкан-воздушных смесей при атмосферном давлении:

1. Кривые воспламенения всех метан-алкан-воздушных смесей идентичны по виду, что согласуется с результатами экспериментов [4 – 5], показавших, что «...зависимость задержки самовоспламенения всех бинарных метан-алкан-воздушных смесей от концентрации углеводородной добавки имеет практически идентичный вид».

2. Левая и правая ветви кривых воспламенения метан-алкан-воздушных смесей различаются знаками приращения t_{CB} при изменении $\varphi_{алкан C_{2+}}$ и разграничены «инверсионными» значениями $(\varphi_{алкан C_{2+}})_{инв}$. (На рис. 2 значению $(\varphi_{алкан C_{2+}})_{инв}$ соответствует точка i). Расчетные значения $(\varphi_{алкан C_{2+}})_{инв}$, полученные при различных исходных данных, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения $(\varphi_{алкан C_{2+}})_{инв}$ для метан-алкан-воздушных смесей

Варианты определения $B_{\varphi_A=1}$		Алкан C_{2+}			$[(\varphi_{алкан C_{2+}})_{инв}]_{min}$
		Этан C_2H_6	Пропан C_3H_8	Бутан C_4H_{10}	
а	по $t_{CB}^B, ^\circ C$ для всех алканов	0.28	0.18	0.24	0.18
б	по $t_{CB}^H, ^\circ C$ для всех алканов	0.38	0.35	0.28	0.28
в	по $\overline{t_{CB}}, ^\circ C$ для всех алканов	0.33	0.24	0.27	0.24
г	по $t_{CB}^B, ^\circ C$ для метана и по $t_{CB}^H, ^\circ C$ для алканов C_{2+}	0.11	0.10	0.11	0.10

3. В области $(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}) < (\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}$ значение t_{CB} не зависит от природы алканов C_{2+} , поскольку при повышении температуры стенки сосуда всегда первым самовоспламеняется метан и затем воспламеняет всю смесь. В этой области повышение $\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$ любого алкана C_{2+} приводит, вопреки ожиданиям, не к уменьшению t_{CB} , а, наоборот, к одинаковому слабому ее увеличению. Этот вывод объясняет результаты экспериментов [4–5], которые «...для смесей, содержащих около 10 % более тяжелых алканов к метану, показывают практически одинаковую величину задержки воспламенения для таких сильно различающихся по реакционной способности алканов, как этан, пропан, н-бутан и н-пентан, что довольно неожиданно».

Следует отметить отсутствие в работах [4–5] восходящих участков («левых ветвей») на графиках зависимости задержки самовоспламенения от величины $\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$. Это можно объяснить большим разбросом опытных данных в узкой области малых (до 0.10) значений $\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$, что не позволяет достоверно установить характер изменения исследуемой зависимости.

Лучшее согласование расчетов с экспериментами [4–5] получено при определении постоянной $B_{\varphi_1=1}$ для метана по t_{CB}^B , а для алканов $C_2–C_4$ по t_{CB}^H (вариант «г» в табл. 2). Видимо, разбавление в опытах стехиометрической метан-воздушной смеси смещает ее состав к нижнему концентрационному пределу воспламенения, где температура самовоспламенения выше. А состав смесей разбавителей (алканов $C_2–C_4$) при этом, наоборот, сдвигается к верхним концентрационным пределам воспламенения с пониженной t_{CB} .

4. В области $(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}) > (\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}$ при повышении температуры стенки сосуда первым самовоспламеняется алкан C_{2+} и воспламеняет всю смесь. В этой области при увеличении $\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$ температура воспламенения смеси быстро понижается, оставаясь равной t_{CB} индивидуального алкана. Этот вывод качественно хорошо согласуется с данными работы [4–5] по экспериментальному исследованию самовоспламенения смесей метана с алканами $C_1–C_4$, где было установлено, что: «при их добавке к метану в 10 % (по [4] 10–20 %) значение задержки самовоспламенения практически совпадает с этой величиной для самого алкана».

Некоторые выводы можно сделать и для сложных метан-алкан-воздушных смесей, содержащих более двух алкан C_{2+} :

1. Если сумма объемных долей алкан C_{2+} не превышает минимальное $(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}$ данной смеси, то есть $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} \leq [(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}]_{\text{min}}$, то t_{CB} таких смесей не зависит от природы и соотношения алкан C_{2+} , а определяется только их суммой $(\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}})$. В этом случае, при повышении температуры стенки сосуда, первым самовоспламеняется метан и затем воспламеняет всю смесь, причем повышение $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$ приводит не к ожидаемому уменьшению t_{CB} , а, наоборот, к слабому ее увеличению.

Этот вывод объясняет следующие результаты, полученные в [4–5], для смесей, содержащих в метане примесь около 10 % более тяжелых алканов: «не менее удивительны и близкие значения задержки самовоспламенения сложных метан-алкановых смесей с одинаковой суммарной концентрацией добавленных алканов, но их различным соотношением... То есть при таком относительно низкотемпературном сопряженном окислении смесей алканов индивидуальные различия их окисления нивелируются»; «задержки

самовоспламенения различаются незначительно, в пределах, не превышающих экспериментальной ошибки их определения. То есть влияние длины углеродного скелета (числа атомов С в добавляемых углеводородах) в первом приближении, можно считать незначительным».

Величину t_{CB} сложных смесей при $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} \leq [(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}]_{\min}$ можно определять по графикам для метан-алкан-воздушных смесей (рис. 2–3), полагая $\varphi_{\text{метан}} = 1 - \sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$. В этой области зависимость t_{CB} смесей от $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$ аппроксимируется простыми линейными уравнениями:

$$\begin{aligned} t_{CB}(t_{CB}^B) &= 353.11 \cdot \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} + 800; \\ t_{CB}(t_{CB}^H) &= 196.43 \cdot \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} + 545; \\ t_{CB}(\overline{t_{CB}}) &= 280.05 \cdot \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} + 671.3. \end{aligned} \quad (15)$$

Ниже приведен пример определения температуры самовоспламенения нескольких метан-этан-пропановых воздушных смесей с разным соотношением $\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}$, но с одинаковой их суммой $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} = \text{const}$:

- а) $\text{CH}_4(90\%) + \text{C}_2\text{H}_6(7.5\%) + \text{C}_3\text{H}_8(2.5\%)$; б) $\text{CH}_4(90\%) + \text{C}_2\text{H}_6(2.0\%) + \text{C}_3\text{H}_8(8.0\%)$;
в) $\text{CH}_4(90\%) + \text{C}_2\text{H}_6(4.5\%) + \text{C}_3\text{H}_8(5.5\%)$.

По табл. 2 (вариант «г») для метан-алкановых смесей, содержащих пропан, величина $[(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}]_{\min} = 0.10$. Для всех трех рассматриваемых смесей $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} = 0.10$, и условие $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} \leq [(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}]_{\min}$ выполняется. На рис. 2 и рис. 3 значению $\sum \varphi_{\text{алкан } C_{2+}} = 0.10$ соответствует $t_{CB} = 832.7^\circ\text{C}$, то есть все три смеси самовоспламяются при одинаковой температуре 832.7°C в результате первичного самовоспламенения метана. (Этот же результат получается и в случае определения $B_{\varphi_A=1}$ по варианту «а»).

2. Величина t_{CB} ГВС, не содержащих метан и состоящих из нескольких алканов C_{2+} , определяется непосредственно по графикам на рис. 1, а, б. Так, например, летняя пропан-бутановая смесь $\text{C}_4\text{H}_{10}(60\%) + \text{C}_3\text{H}_8(40\%)$ по рис. 1, б самовоспламеняется при $t_{CB} = 490^\circ\text{C}$ в результате первичного самовоспламенения бутана. По справочным данным, величина самовоспламенения этой летней смеси составляет $t_{CB} = 490 - 510^\circ\text{C}$.

3. Величину t_{CB} сложных метан-алкан-воздушных смесей с $\sum (\varphi_{\text{алкан } C_{2+}}) > [(\varphi_{\text{алкан } C_{2+}})_{\text{инв}}]_{\min}$ следует определять по исходным графикам. Например, по рис. 1, а воспламенение смеси $\text{CH}_4(50\%) + \text{C}_2\text{H}_6(30\%) + \text{C}_3\text{H}_8(20\%)$ произойдет при $t_{CB} = 769.3^\circ\text{C}$ в результате первичного самовоспламенения пропана.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана инженерная методика расчетного определения температуры самовоспламенения газозвушных смесей алканов при атмосферном давлении, основанная на использовании известных значений температуры самовоспламенения индивидуальных алканов в стандартных условиях.

2. Установлена идентичность зависимостей температуры самовоспламенения различных метан-алкан-воздушных смесей от содержания алканов C_{2+} .

3. Установлено наличие двух областей с противоположным влиянием содержания алканов C_{2+} на температуру воспламенения этих смесей.

4. Установлены условия, при которых температура самовоспламенения сложных метан-алкан-воздушных смесей не зависит от соотношения алканов C_{2+} и определяется только их суммарным содержанием.

5. Получено качественное согласование основных результатов расчетов с независимыми экспериментами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 12.1.044-89 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2006.
2. ГОСТ Р 51330.5-99 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000.
3. Щетинков Е. С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 739 с.
4. Никитин А. В., Трошин К. Я., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Кирюшин А. А., Арутюнов В. С. Газомоторное топливо из попутного нефтяного газа. Селективный окискрекинг тяжелых компонентов ПНГ // НефтеГазоХимия. 2018. № 3. С. 23-34.
5. Арутюнов А. В. Нестационарные процессы воспламенения и окисления легких алканов: дисс. канд. физ.-мат. наук. ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, М., 2020. 144 с.
6. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Экспериментальное исследование самовоспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов C_3-C_5 в воздухе // Горение и взрыв. 2015. Т. 8, № 1. С. 42-49.
7. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Определение задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками алканов C_2-C_5 // Горение и взрыв. 2016. Т. 9, № 2. С. 23-30.
8. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Низкотемпературное самовоспламенение в воздухе бинарных смесей метана с алканами C_3-C_5 // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52, № 4. С. 15-23. <https://doi.org/10.15372/FGV20160402>
9. Трошин К. Я., Никитин А. В., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Кирюшин А. А., Арутюнов В. С. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55, № 5. С. 17-24. <https://doi.org/10.15372/FGV20190502>
10. Goldsborough S. S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M. S., Curran H. J., Sung C.-J. Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena // Progress in Energy and Combustion Sciences, 2017, vol. 63, pp. 1-78.
11. Zhang P., Ran J., Qin C., Du X., Niu J., Yang L. Effects of methane addition on exhaust gas emissions and combustion efficiency of the premixed n-heptane/air combustion // Energy & Fuels, 2018, vol. 32, pp. 3900-3907.

Method of Calculation for Determining the Temperature Self-Ignition of Gas-Air Mixtures of Alkanes at Atmospheric Pressure

Didenko V. N., Fakhraziev I. I.

Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The main provisions of the theory of thermal explosion and the known values of the self-ignition temperature of individual alkanes under standard conditions are used. The identity of the dependences of the self-ignition temperature of various methane-alkane-air mixtures on the content of alkanes C_{2+} has been established. The presence of two regions with the opposite influence of the content of alkanes C_{2+} on the ignition temperature of these mixtures was established. The conditions are established

under which the self-ignition temperature of complex methane-alkane-air mixtures does not depend on the ratio of alkanes and is determined only by their total content. The results of calculations and independent experiments are compared.

KEYWORDS: alkanes, mixes, self-ignition, temperature, methods, payment, verification.

REFERENCES

1. GOST 12.1.044-89 *Sistema standartov bezopasnosti truda (SSBT). Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov. Nomenklatura pokazatelei i metody ikh opredeleniya* [GOST 12.1.044-89 Occupational safety standards system (SSBT). Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods of their determination]. Moscow: Standartinform Publ., 2006.
2. GOST R 51330.5-99 *Elektrooborudovanie vzryvozashchishchennoe. Chast' 4. Metod opredeleniya temperatury samovosplamneniya* [GOST R 51330.5-99 Explosion-proof electrical equipment. Part 4. Method for determination of autoignition temperature]. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 2000.
3. Shchetnikov E. S. *Fizika goreniya gazov* [Combustion physics]. Moscow: Nauka Publ., 1965. 739 p.
4. Nikitin A. V., Troshin K. Ya., Belyaev A. A., Arutyunov A. V., Kiryushin A. A., Arutyunov V. S. *Gazomotornoe toplivo iz poputnogo neftyanogo gaza. Selektivnyi oksikreking tyazhelykh komponentov PNG* [Gas motor fuel from associated petroleum gas. selective oxycracking of heavier components of APG]. *NefteGazoKhimiya* [Oil & Gas Chemistry], 2018, no. 3, pp. 23-34. <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2018-10301>
5. Arutyunov A. V. *Nestatsionarnye protsessy vosplamneniya i okisleniya legkikh alkanov*: diss. kand. fiz.-mat. nauk [Non-stationary processes of ignition and oxidation of light alkanes: diss. Cand. physical-mat. sciences]. FITs Khimicheskoy fiziki im. N.N. Semenova RAN, Moscow, 2020. 144 p.
6. Troshin K. Ya., Nikitin A. V., Borisov A. A., Arutyunov V. S. *Eksperimental'noe issledovanie samovosplamneniya binarnykh smesey metana s dobavkami alkanov S₃-S₅ v vozdukh* [Experimental investigation of self-ignition of binary methane mixtures with C₃-C₅ alkane additives in air]. *Goreniye i vzryv* [Combustion and explosion], 2015, vol. 8, no. 1, pp. 42-49.
7. Troshin K. Ya., Nikitin A. V., Borisov A. A., Arutyunov V. S. *Opredelenie zaderzhek samovosplamneniya metanovozdushnykh smesey s dobavkami alkanov S₂-S₅* [Determination of self-ignition delay of methane-air mixtures with addition of C₂-C₅ alkanes] *Goreniye i vzryv* [Combustion and explosion], 2016, vol. 9, no. 2, pp. 23-30.
8. Troshin K. Y., Nikitin A. V., Borisov A. A., Arutyunov V. S. *Low-temperature autoignition of binary mixtures of methane with C₃-C₅ alkanes*. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 386-393. <https://doi.org/10.1134/S001050821604002X>
9. Troshin K.Y., Nikitin A.V., Belyaev A.A., Arutyunov A.V., Arutyunov V.S., Kiryushin A.A. *Experimental determination of self-ignition delay of mixtures of methane with light alkanes*. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2019, vol. 55, no. 5, pp. 526-533. <https://doi.org/10.1134/S0010508219050022>
10. Goldsborough S. S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M. S., Curran H. J., Sung C.-J. *Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena*. *Progress in Energy and Combustion Sciences*, 2017, vol. 63, pp. 1-78. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.002>
11. Zhang P., Ran J., Qin C., Du X., Niu J., Yang L. *Effects of methane addition on exhaust gas emissions and combustion efficiency of the premixed n-heptane/air combustion*. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, pp. 3900-3907. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03469>

Диденко Валерий Николаевич, доктор технических наук, профессор, ИжГТУ имени М.Т.Калашикова, e-mail: rsg07-9624@udm.net

Фахразиев Ильшат Индусович, ассистент, ИжГТУ имени М. Т. Калашикова, e-mail: ilsha-22@mail.ru