

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Гайдукова Ольга Сергеевна

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

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Стрижак П.А.

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1.1 Газовые гидраты	18
1.2 Гелеобразные топлива	30
Выводы по первой главе	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ИХ НАЧАЛЬНЫХ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	36
2.1. Газовые гидраты	36
2.1.1. Приготовление и характеристики газового гидрата	36
2.1.2 Методика экспериментальных исследований инициирования процесса горения газового гидрата при кондуктивном нагреве порошка	38
2.1.3. Экспериментальный стенд для исследования характеристик горения газового гидрата в муфельной печи	40
2.1.4. Методика экспериментальных исследований процесса инициирования горения газового гидрата при конвективном теплообмене	42
2.1.5. Методика экспериментальных исследований процесса зажигания газового гидрата локальным источником энергии	43
2.1.6. Результаты экспериментальных исследований газовых гидратов ..	45
2.2. Гелеобразные топлива	54
2.2.1. Приготовление и характеристики гелеобразного топлива	54
2.2.2. Экспериментальная методика исследования процесса зажигания гелеобразных топлив	56
2.2.3. Результаты экспериментальных исследований гелеобразных топлив	58
Выводы по второй главе	66

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ГЕЛЕОБРАЗНОГО ТОПЛИВА ПРИ ИХ НАЧАЛЬНЫХ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	68
3.1. Газовые гидраты.....	68
3.1.1. Зажигание при доминировании кондуктивного теплового потока на поверхности образца топлива.....	68
3.1.2. Зажигание при доминировании радиационного теплового потока на поверхность образца топлива.....	82
3.1.3. Зажигание при доминировании конвективного теплового потока на поверхности образца топлива.....	88
3.2. Гелеобразные топлива.....	95
3.2.1. Зажигание при доминировании кондуктивного теплового потока на поверхности образца топлива.....	96
3.2.2. Зажигание при доминировании радиационного теплового потока на поверхности образца топлива.....	101
3.2.3. Зажигание при доминировании конвективного теплового потока на поверхности образца топлива.....	103
3.2.4. Результаты теоретических исследований гелеобразных топлив ...	105
3.2.5. Рекомендации по использованию результатов диссертационных исследований.....	115
Выводы по третьей главе.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	121
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
Приложение 1.....	145
Приложение 2.....	147
Приложение 3.....	150
Приложение 4.....	151
Приложение 5.....	152

ВВЕДЕНИЕ

В связи с истощением полезных ископаемых [1] и увеличением спроса на энергию [2] важно активнее использовать альтернативные источники для обеспечения ресурсной безопасности и удовлетворения потребностей в доступной чистой энергии. Нетрадиционные энергетические источники, такие как газовые гидраты и гелеобразные топлива, являются перспективными стратегическими ресурсами [3,4].

Газовые гидраты, также известные как «горючий лед», представляют ледоподобные, кристаллические, супрамолекулярные и каркасные соединения, образованные водой и природным газом при высоком давлении и низкой температуре [5]. Это особая форма природного газа, в основном распространенная в морских и наземных зонах вечной мерзлоты на глубине более 300 м [6]. Отличительными характеристиками гидрата природного газа являются широкое распространение, большие запасы, высокая плотность и высокая теплотворная способность. По своей теплотворной способности газовые гидраты можно сопоставить с нефтеносными песками и битуминозной нефтью [7]. Энергия, содержащаяся в гидратах метана, превышает все традиционные ископаемые виды топлива почти в три раза. В залежах газовых гидратов содержится около 3×10^{15} м³ метана [8]. Газовые гидраты сохраняют свои свойства и характеристики при низких температурах и повышенном давлении [9]. Если же происходит нарушение указанных условий (повышение температуры и понижение давления) газовые гидраты легко распадаются на газ и воду [6]. Таким образом, газовые гидраты считаются инновационным чистым альтернативным энергетическим ресурсом для замены традиционного вида топлива в 21 веке [3].

Метан является самым распространенным природным газом-гидратообразователем [8]. Газовые гидраты разделяют на природные и техногенные (искусственные) [8]. Искусственные гидраты образуются при добыче (в призабойной зоне, в стволах скважин и др.) и транспортировке

природного газа [10]. В процессе добычи и транспортировки природного газа образование газовых гидратов относят к нежелательным явлениям и совершенствуют методы его ликвидации и дальнейшего предупреждения [11]. Также искусственные газовые гидраты производят в научных лабораториях, для дальнейшего исследования. Природные газовые гидраты располагаются в местах сочетания низких температур и высокого давления (на дне морей, океанов, глубоких озер), а также на территориях с экстремальными климатическими условиями (Арктика и Антарктика). Природные газовые гидраты находятся в рассеянном состоянии или формируют скопления. [6,12].

Почти 200-летние исследования гидратов принято условно разделять на три этапа. Первый (1810–1934 гг.) – получены первые искусственные газовые гидраты в лабораторных условиях. Наибольших достижений добился Хэмфри Дэви, ученый Королевского общества, который впервые синтезировал гидраты хлора в лаборатории в 1810 году. Впоследствии Берглю Виллар из Франции, Полинг из Соединенных Штатов и другие ученые успешно синтезировали ряд газовых гидратов. Второй этап (1934–1993) – развитие технологий прогнозирования и устранения гидратов в промышленных условиях [6]. В начале 30-х годов XX века в газопроводах обнаружены искусственные газовые гидраты, препятствующие потокам природного газа. Поэтому химики и геологи-нефтяники сосредоточили свое внимание в основном на устранении засорения газогидратов в трубопроводах. В то же время обнаружено, что существует большое количество ресурсов гидратов природного газа на территориях вечной мерзлоты и в глубоководье [13]. В 1960 году горючий лед получен в Сибири [6]. В 1965 году ученые впервые открыли залежи газовых гидратов в зоне вечной мерзлоты в Сибири [13]. В 1968 году советские ученые открыли залежи газовых гидратов при разработке газового месторождения Месояха [6]. В 1970-х годах в образцах из скважины на дне Черного моря и на

Северном склоне Аляски были обнаружены газовые гидраты. В результате проведённых исследований в 1980-х годах, газовые гидраты стали рассматриваться как новый источник метана. В 1969 году Соединенные Штаты провели исследование горючего льда и включили его в национальный долгосрочный план в качестве стратегического источника энергии для национальной эксплуатации в 1998 году. Япония сосредоточила внимание на газовых гидратах в 1992 году и завершила исследование и оценку в окружающих его морских районах. В 1979 году в рамках проекта Deep Sea Drilling Project (DSDP) проведено глубоководное бурение в Мексиканском заливе и получено 91.24 м гидратных кернов с морского дна, что впервые обосновало существование залежей газовых гидратов на морском дне. Третий этап (с 1993 г. по настоящее время), отмеченный Первым Международным конгрессом по гидратам, является основным для формирования общей схемы разработки и исследования гидратов. В тоже время гидраты природного газа обнаружены в Сибири, дельте Маккензи, Северном склоне, Мексиканском заливе, Японском море, Индийском заливе и Северном склоне Центрально-Южно-Китайского моря. С 1990-х годов в мире реализуются масштабные программы по поиску природных и разработке искусственных газовых гидратов [14]. В 1998 году в Японии в сотрудничестве со специалистами из Канады проведено гидратное бурение в дельте Маккензи на северо-западе Канады. 12 марта 2013 года в Японии успешно добыт метан из глубоководного горючего льда в районе округа Аити. Япония стала первой страной, освоившей технологию добычи газовых гидратов на морском дне. В Японии принята программа, направленная на коммерческую крупномасштабную добычу гидратов к 2021 году. Исследование и разведка гидрата природного газа вышли на новый этап, а разработка и коммерциализация гидрата природного газа стала важной целью [6]. Большие месторождения газовых гидратов в России сосредоточены в Черном, охотском, Каспийском морях и на дне озера Байкал. Также целесообразно

выделить Ямбургское, Бованенковское, Уренгойское, Мессояхское месторождения [15].

Проводимые научные и технологические исследования газовых гидратов связаны с четырьмя важными направлениями [16]: добыча природного гидрата метана, производство искусственного гидрата метана и двойных гидратов, технологии добычи и транспортировки, технологии горения. Успешное развитие указанных технологий связано не только с вопросами себестоимости и технологической развитости, но и с созданием корректных моделей, которые должны учитывать совокупность факторов, влияющих на кинетику роста и распада [16]. Скорость распада газового гидрата в процессе его горения изменяется в несколько раз [17]. Существенной проблемой при моделировании является также неравномерность профилей температуры порошка в слое. Различная скорость диссоциации газового гидрата приводит к разной скорости реакции при горении из-за изменения концентрации топлива и окислителя. Ещё один важный фактор – наличие высокой концентрации пара, которая влияет на кинетику горения. Следует также добавить и неустойчивое горение метана как на поверхности порошка, так и по времени (особенно для завершающей стадии горения) [18].

Хотя в изучении характеристик гидрата природного газа достигнут большой прогресс, все еще недостаточно результатов фундаментальных теоретических исследований, не создан эффективный метод производства, не спроектировано оборудование и не определены режимы его эффективной эксплуатации. Благодаря масштабным исследованиям гидраты природного газа будут коммерчески развиты в больших масштабах и поспособствуют устойчивому энергоснабжению [13]. Основная сложность состоит в иницировании горения гидратов, которые хранятся при криогенных температурах.

В последнее время перспективным направлением развития теории горения конденсированных веществ является разработка новых композиционных топливных составов [19–21], например, на основе эмульсий или суспензий горючих жидкостей, в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых частиц. Также за счет загущения этих эмульсий и суспензий возможно получение гелеобразных топлив, которые сочетают преимущества жидких и твердых топлив [22]. В зависимости от условий применения на практике такие топлива характеризуются более высокими энергетическими характеристиками, меньшим негативным воздействием на окружающую среду при хранении, транспортировке и сжигании, меньшей стоимостью компонентной базы [4]. Разработка промышленных технологий и применение гелеобразных топлив на практике, например, в энергетической отрасли, требует детального изучения характеристик и условий процессов горения. Анализ результатов широко известных исследований [23,24] позволяет сделать вывод о том, что механизмы и характеристики горения (особенно на начальном временном интервале) перспективных гелеобразных топлив и широко распространенных жидких и твердых топлив достаточно существенно отличаются. Исследования процессов зажигания и горения газовых гидратов и гелеобразных топлив представляют значительный интерес для решения задач расширения топливной базы на территориях с экстремальными климатическими условиями, обеспечения пожаровзрывобезопасности технологического процесса производства энергии.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

топлив при разных схемах нагрева в широком диапазоне варьирования исходных параметров.

8. Проведение теоретических исследований с целью установления характеристик зажигания природных и искусственных гидратов при варьировании ключевых параметров в широких диапазонах, перспективных для промышленных приложений и которые в экспериментах сложно обеспечить по причине высокой опасности пожаров и взрывов.
9. Определение роли фактора криогенной температуры хранения природных и искусственных гидратов, а также гелеобразных топлив при инициировании горения для наиболее перспективных схем нагрева.
10. Разработка рекомендаций по использованию результатов диссертационных исследований при безопасном и эффективном зажигании природных и искусственных газовых гидратов, а также гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах, в энергетических установках, двигателях и других системах.

Научная новизна работы. Разработаны экспериментальные методики исследования комплекса взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования при зажигании гелеобразных топлив и газовых гидратов при четырех типичных схемах нагрева. Определены характеристики (времена задержки зажигания, минимальные пороговые температуры и тепловые потоки) и необходимые условия зажигания гелеобразного топлива и газовых гидратов. Установлены зависимости интегральных характеристик в частности, темпов нагрева образца, времен задержки зажигания для газовых гидратов от температуры, тепловых потоков, энергии активации реакции окисления паров горючего, предэкспоненциального множителя реакции окисления паров горючего, скорости диссоциации, коэффициента теплоотдачи и степени черноты. Определены диапазоны влияния основных параметров (скорость потока

окислителя, температура, вид и концентрации компонентов топлива) на характеристики и условия зажигания гелеобразного топлива. На основании результатов экспериментальных исследований разработаны физические и математические модели инициирования горения перспективных гелеобразных топлив и газовых гидратов, отличающиеся от известных учетом совокупности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования. Применение разработанной модели позволило установить зависимости ключевой характеристики исследованного процесса – времени задержки зажигания от температур в диапазонах, существенно превышающих допустимые в экспериментах по требованиям пожарной безопасности и соответствующие перспективным топливным технологиям.

Практическая значимость работы. Определены условия и характеристики устойчивого зажигания (критические температуры, тепловые потоки при разных схемах нагрева) перспективных газовых гидратов и гелеобразных топлив. Результаты исследования и установленные закономерности целесообразно использовать в теплоэнергетической отрасли промышленности для расширения номенклатуры сырьевой базы, обеспечения пожаровзрывобезопасности, улучшения экологической обстановки вблизи энергетических объектов. Созданы открытые программные коды для использования для определения критических условий зажигания исследованных топлив в камерах сгорания двигателей различного назначения и энергетических установок.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных в ходе экспериментальных исследований результатов подтверждается оценками погрешностей результатов измерений (случайных и систематических), использованием современных адаптивных программно-аппаратных комплексов, удовлетворительной повторяемостью опытов при идентичных начальных значениях основных исходных

параметров, а также сравнением с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов.

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

Тематика исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки в Российской Федерации (указ Президента РФ № 899 от 7 июня 2011 г.): «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», а также находится в сфере критических технологий федерального уровня, получивших высокий рейтинг по показателям состояния и перспективам развития («Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе», «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии», «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику»).

Результаты исследований используются в образовательном процессе НИ ТПУ при подготовке магистров направления «Теплоэнергетика и теплотехника», профиля «Автоматизация теплоэнергетических процессов»

и аспирантов направления «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». Получены акты об использовании результатов исследований.

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. Обоснована возможность реализации перспективного по экологическим, энергетическим и экономическим критериям низкотемпературного режима инициирования горения газовых гидратов. В частности, при диаметре частиц гидрата 1 мм и толщине слоя порошка 15 мм минимальная температура зажигания при кондуктивном нагреве составила 903 К, при радиационном – 943 К, при локальном нагреве металлической частицей – 1373 К.
2. С ростом температуры от 900 К до 1300 К времена задержки зажигания газовых гидратов уменьшаются почти в 10 раз и при более высоких температурах изменяются не более чем на 1%.
3. При изменении коэффициента теплоотдачи в диапазоне 0–200 Вт/(м²·К) происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов на 90-93 %. При росте степени черноты стенок камеры сгорания в диапазоне 0.85-0.99 времена задержки зажигания газовых гидратов снижаются на 85-90 %.
4. Устойчивое зажигание гелеобразного топлива (на примере образца размерами: высота 20 мм, длина 20 мм) реализовывалось при температурах источника нагрева не менее 873 К. Отличие длительностей стадий выгорания образцов гелеобразного топлива с разными начальными температурами соответствует отличию их времен задержки зажигания: 25–95% для образцов топлива с начальной температурой 293 К и температурами 188–233 К.
5. В условиях радиационного нагрева при температуре 973–1273 К достигаются максимальные времена задержки зажигания гелеобразного топлива (на примере образца размерами 2 мм) и составляют 2.3–4.6 с, при

кондуктивном нагреве – 1.5–3.7 с. Минимальные времена задержки зажигания соответствуют условиям конвективного нагрева (0.3–2.1 с) при аналогичных температурах.

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

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. XXI Всероссийская научная конференции с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии», г. Томск, 17-19 сентября 2018 г.

2. Международная научная конференция «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития», г. Томск, 12–16 ноября 2018 г.
3. XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 23–26 апреля 2019 г.
4. Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения теплового режима энергонасыщенного технического и технологического оборудования» г. Томск, 23–25 апреля 2019 г.
5. XXII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепло-массообмена в энергетических установках», г. Москва, 20-24 мая 2019 г.
6. Всероссийская конференция «XXXV Сибирский теплофизический семинар», г. Новосибирск, 27-29 августа 2019 г.
7. III Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики», г. Москва, 19-23 октября 2020 г.
8. III Международная научная конференция «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» SEWAN-2021, г. Санкт-Петербург, 19-24 апреля 2021 г.
9. XVI Всероссийская (VIII Международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2021», г. Иваново, 6-8 апреля 2021 г.
10. XXV Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, 5-9 апреля 2021 г.
11. XXIII Школа-семинар «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках», г. Екатеринбург, 24-28 мая 2021 г.
12. X Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса», г. Кемерово, 12-13 июля 2021 г.

13. XXXVII Сибирский теплофизический семинар, г. Новосибирск, 14-16 сентября 2021 г.
14. Всероссийская научная конференция «XII Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике», г. Сочи, 24-17 октября 2021 г.
15. XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения», г. Новосибирск, 9-12 ноября 2021 г.

Публикации. Результаты диссертационных исследований опубликованы в 26 печатных работах, в том числе 11 – в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных «Scopus» и «Web of Science»: Industrial and Engineering Chemistry Research (ИФ=5.278, Q1); International Journal of Heat and Mass Transfer (ИФ=4.947, Q1); Journal of the Energy Institute (ИФ=4.748, Q1); Powder Technology (ИФ=4.142, Q1); Combustion and Flame (ИФ=4.570, Q1); Energy and Fuels (ИФ=3.421, Q2), Entropy (ИФ=2.494, Q2), Journal of Natural Gas Science and Engineering (ИФ=3.841, Q2), Energies (ИФ=2.702, Q3).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков и 9 таблиц. Библиография включает 156 наименований.

Краткое содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проанализировано современное состояние экспериментальных и теоретических исследований процессов зажигания природных и искусственных газовых гидратов, а также перспективных гелеобразных топлив, нерешенные задачи в данной области, а также

проблемы, сдерживающие развитие технологий применения газовых гидратов и гелеобразных топлив с разным компонентным составом.

Во второй главе приведены полученные результаты экспериментальных исследований характеристик и предельных условий устойчивого зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив. В частности, предложено описание разработанных автором диссертации экспериментальных методик проведения исследований, оценок погрешностей результатов измерений, результатов исследования основных закономерностей и характеристик процессов зажигания и горения при разных схемах нагрева.

В третьей главе представлены результаты теоретического исследования процессов зажигания и горения газовых гидратов и гелеобразных топлив при разных схемах нагрева в широком диапазоне варьирования параметров. Разработаны рекомендации по использованию полученных результатов в ракетных и специализированных системах, большой и малой энергетике, а также других приложениях.

В заключении подведены основные итоги выполненных диссертационных исследований, а также сформулированы соответствующие выводы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ

1.1 Газовые гидраты

Газовые гидраты распространены во всем мире, имеют высокую плотность энергии и являются экологически чистым энергетическим источником с большим потенциалом [25]. Проводимые экспериментальные и теоретические исследования газовых гидратов связаны с четырьмя важными направлениями: добыча природного гидрата метана [10,12,26–28], производство искусственного гидрата метана [14,29–31], добыча и транспортировка [30,32–41], горение [17,42–50]. Важное направление связано со стабильностью состава и структуры газовых гидратов. При этом особую актуальность приобретают направления создания двойных газовых гидратов для достижения высоких экологических, экономических и энергетических показателей сжигания.

Диссоциация газовых гидратов (разложение на газ и воду) происходит при определенных условиях и обусловлена снижением давления, повышением температуры, воздействием излучения или другими механизмами [51]. Диссоциация газовых гидратов — фазовый переход, сопровождающийся совокупностью сложных физико-химических процессов, который происходит с поглощением большого количества теплоты [29]. Известные исследования газовых гидратов базируются на нескольких способах диссоциации гидратов, например, разгерметизация [52–55], термическая стимуляция [56], модамическое торможение [57].

Методы разгерметизации и термостимуляции широко используются, поскольку сброс давления является наиболее эффективным методом извлечения природного газа из газовых гидратов из-за его низкой стоимости и технической осуществимости [26]. Проведено несколько исследований с целью изучения добычи природного газа посредством декомпрессии и

термостимуляции [27,28]. В [27] показано, что метод термостимуляции (нагнетание горячей воды) позволяет получать газообразный метан со скоростью $\sim 10^2$ м³/сут, в то время как методы сброса давления могут быть на один или два порядка выше. Такие разработки показывают реальную возможность использования газового гидрата для промышленного применения в ближайшем будущем, хотя есть еще много проблем, которые необходимо решить для достижения экономической цели производства [28]. Основные проблемы, выявленные в результате испытаний добычи, связаны с увеличением производительности и сложностью долгосрочной непрерывной работы [58]. Первая проблема требует детального изучения диссоциации и динамики многофазного потока под сложными слоями, несущими газовые гидраты под морским дном. Вторая проблема требует обновления существующих технологий и аппаратной базы [28].

Процессы распада газовых гидратов при положительных температурах и диссоциации при температурах ниже точки замерзания имеют принципиальные отличия [29]. При положительных температурах диффузия газа происходит через пленку или слой воды и описывается известными зависимостями [59]. Поскольку разрушение газовых гидратов сопровождается охлаждением, необходимо учитывать теплообмен с окружающей средой [60]. Влияние теплопередачи окружающей среды на механизм распада газовых гидратов изучено в [41,42,61]. Скорость образования и разложения газовых гидратов ограничена тепловой инерцией среды и скоростью диффузии газа в жидкости и твердом теле. Таким образом, при диссоциации газовых гидратов следует учитывать, как кинетику, так и теплообмен. При отрицательных температурах физическая картина распада газового гидрата сложнее, так как возникают различные структуры льда и морфологии поверхности. Критический обзор образования и диссоциации газовых гидратов метана в отложениях представлен в [62]. На основе критического синтеза сделан вывод о том, что моделирование естественных

сред обитания газовых гидратов в лаборатории, помимо температурных (термодинамических) условий, отложений и их характеристик матрицы, важны диаметр отложений, плотность, начальная водонасыщенность, соленость, минералогия и объем пробы. Кроме того, отмечено влияние диаметра пор и солености на условия термодинамического равновесия, которые влияют на гидратонасыщенность. Показано [65], что скорость образования газовых гидратов зависит от удельной поверхности отложений. Было замечено, что начальная водонасыщенность определяет тип среды обитания гидратов, и существует оптимальное значение для достижения максимальной гидратонасыщенности данных термодинамических условий и характеристик матрицы осадка. Проблема, требующая внимания исследователей, заключается в том, что отсутствуют результаты исследований влияния отложений и их матрицы на гидратонасыщенность, а также скорость образования и диссоциации.

Диссоциация газовых гидратов определяется следующими ключевыми факторами [43]: степенью отклонения давления и температуры от кривых равновесия, средний диаметр гранул гидрата, гранулометрический состав частиц, структурные и прочностные характеристики ледяной корки.

В случае отрицательных температур в процессе диссоциации гидрата возникает явление самосохранения [63]. При изменении температуры от 230 К до 268 К скорость диссоциации снижается во много раз. Эта область отжига называется самосохранением [43]. На характеристики и механизм самосохранения оказывают влияние толщина гидратного слоя и диаметр частиц гидрата [64]. При диссоциации газового гидрата на поверхности частицы образуется высокопрочная ледяная оболочка, которая препятствует быстрой диссоциации газового гидрата. При приближении к температуре плавления текучесть льда приводит к резкому падению предела прочности льда и многократному увеличению скорости диссоциации [65]. Влияние ледяных структур на кинетику диссоциации изучалось в [66]. Показано, что

газовый гидрат, хранящийся в аномальных условиях консервации, полностью покрыт и стабилизирован тонким слоем льда. Толщина слоя льда была неоднородной, со средней толщиной около 100 мкм после хранения в течение 24 часов при 253 К. Обнаружено [66], что внутренняя часть газового гидрата сохраняет высокую емкость для хранения метана даже после одного месяца в термодинамически нестабильных условиях. Влияние давления и температуры на скорость диссоциации газовых гидратов, а также изменения текстуры во время диссоциации исследовано в [67]. В экспериментах показано, что скорости диссоциации снижаются с увеличением давления. Также отмечено [67], что эффект самосохранения газового гидрата основан на морфологических изменениях внутри гидратного материала, а не на развитии ледяной корки.

Кривые диссоциации получены [68] для двух типов образцов с размерами частиц 250 мкм и 350 мкм. Порошок с более крупными гранулами показал низкую скорость диссоциации. Также результаты исследований [44] показали, что для образца с меньшими размерами частиц характерны большие скорости диссоциации. В исследованиях [43] показано, что скорость диссоциации пропорциональна скорости воздушного потока, а скорости диссоциации соответствовали диапазону $4-6 \cdot 10^3$ кг/(с·м²). С увеличением скорости воздушного потока пламя приближается к поверхности гидрата, и при диссоциации гидрата передается больше тепла.

Исследование [45] посвящено горению гидрата метана и двойных газовых гидратов метана, пропана и метанизопропанола. Получены достаточно простые выражения оценки влияния нескольких ключевых факторов на диссоциацию при горении: динамических, тепловых и геометрических параметров рабочей зоны. Скорость диссоциации газовых гидратов j_D и плотность теплового потока q представлены в виде уравнения [45]:

$$j_D \propto (q)^{0.58} \quad (1.1)$$

Уравнение (2) отражает зависимость скорости диссоциации от ключевых тепловых, динамических и геометрических параметров [45]:

$$j_D \propto (\lambda \overline{\Delta T})^{0.58} (\overline{V}_{ef})^{0.29} (L)^{-0.29} (Pr)^{0.33}, \quad (1.2)$$

где $\overline{\Delta T}$ – средняя разность максимальной температуры газа в пограничном слое и средней температуры поверхности слоя; \overline{V}_{ef} – эффективная скорость газа в динамическом пограничном слое; L – длина рабочего участка с гидратом; Pr – число Прандтля.

Впервые проведено сравнение диссоциации различных типов газовых гидратов при разных способах организации горения [46]. Анализ проведенных исследований показывает, что нет исчерпывающих данных о сжигании различных типов газовых гидратов, а также о способах горения при отрицательных температурах, учитывающих процессы диссоциации.

Одно из важных направлений в области научно-технологических исследований газовых гидратов связано с проблемами транспортировки и хранения. С 1940-х годов газовые гидраты считаются отличной альтернативой хранения и транспортировки природного газа [33]. С одной стороны, гидрат метана образуется и хранится в более мягких условиях (например, формируется при 3.2 МПа, 275.15 К и хранится при температуре -150 °С при стандартной атмосфере), в то время как для сжатого природного газа требуется высокое давление 20 МПа, а для сжиженного природного газа требуется низкая температура -160 °С [32]. С другой стороны, диссоциация гидрата – довольно медленный процесс, который также требует приема тепла и, таким образом, помогает снизить риск взрыва газа и обширной утечки газа [30].

Искусственно синтезированные гидраты стали перспективными средами для хранения природного газа вследствие совокупности преимуществ [36]. Хранение природного газа в клатратных гидратах или отвержденном природном газе предлагает безопасный, чистый и компактный

способ хранения, чему способствует относительная простота извлечения природного газа с минимальными затратами по сравнению с известными традиционными методами хранения [36]. Вовремя гидратообразования медленная кинетика и время стохастической индукции определяют неизбежное использование гидратов при хранении энергии в крупномасштабных приложениях. Поверхностно-активные вещества использовались с начала 1990-х годов с целью улучшения кинетики образования гидрата метана [37,38]. Другой класс соединений, которые усиливают кинетику образования гидратов, – аминокислоты. Считается [36,39], что аминокислоты способствуют образованию гидрата метана, что значительно свидетельствует об их способности накапливать метан в гидратах. Морфологические исследования образования гидрата метана в присутствии аминокислоты в спокойных условиях выявили «эффект дыхания» [69] наряду с появлением пузырька метана в объеме раствора. Образующиеся гидраты метана проявили гибкость, которая позволяла метановому пузырю расширяться глубоко внутри водного раствора, тем самым способствуя росту гидрата в простой неподвижной конфигурации. Дополнительным преимуществом аминокислоты является отсутствие пенообразования при извлечении газа (за счет сброса давления или термической стимуляции) в отличие от кинетических активаторов на основе поверхностно-активных веществ [39]. В [36] предложен гибридный комбинаторный подход к образованию гидрата метана, с использованием полезного аспекта экологически безвредной аминокислоты (лейцина) в качестве кинетического активатора. Этот несложный гибридный подход легко реализован и расширен при разработке экономичной технологии для эффективного хранения природного газа в больших масштабах. Дополнительное преимущество такого метода – минимальное потребление энергии во время выращивания гидратов, что приводит к общему снижению затрат на технологию хранения природного газа. В [31] показаны результаты

экспериментальных исследований влияния добавок поверхностно-активных веществ (додецилсульфат натрия, тетрадецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия) на характеристики образования газового гидрата. Эти поверхностно-активные вещества качественно вызывают одинаковое изменение гидратообразования. Практические стратегии коммерциализации газовых гидратов в качестве среды для хранения и транспортировки природного газа исследованы в [40,70].

Не только высокая скорость образования и газосодержание гидрата очень важны при коммерциализации технологии хранения и транспортировки гидратов, но также стабильность образующегося гидрата жизненно важна при транспортировке на большие расстояния. Как упоминалось выше, влияние некоторых добавок на скорость образования гидратов и содержание газа исследовано, но стабильность гидрата, образующегося в присутствии таких добавок, не была предметом исследований. В [38] проводились испытания на стабильность гидратов при различных температурах: 268.2, 270.2 и 272.2 К. Выявлено, что все поверхностно-активные вещества (додецилсульфата натрия, линейный алкилбензолсульфонат, цетилтриметиламмонийбромид) снижали стабильность газового гидрата.

Сжигание газовых гидратов представляет интересное явление, с точки зрения энергетических приложений и безопасности окружающей среды [46]. Потенциальные технологические проблемы, связанные со сжиганием, включают безопасность во время хранения газа, использование гидратов в качестве источников тепла с целью дополнительного растворения гидратов и чистую энергию, поскольку гидраты представляют уникальное топливо, которое значительно разбавлено (с учетом содержания воды) [46]. Исследования процессов зажигания газовых гидратов в науке и демонстрация его потенциальных достоинств относительно редки [42,47–49,71], хотя исследования гидратов в целом реализуются активно в области химии, а также в сфере разведки ресурсов природных гидратов (например, [72,73]).

Процессы зажигания и горения газовых гидратов сопровождаются множественными фазовыми превращениями, что добавляет новые интересы исследования в области физики и химии горения [46]. Однако из-за особого состава гидратов метана процесс горения отличается от обычного твердого или жидкого топлива тем, что гидрат метана подвергается многокомпонентному гетерогенному горению [46]. Весь процесс включает диссоциацию гидрата, диффузионное горение метана/воздух/пар, образование жидкой воды, а также пузырьков метана, испарение воды и образование льда. В некотором смысле сжигание гидрата похоже на удаление летучих веществ с последующими фазами сжигания летучих веществ при сжигании угля [46,74]. Первая фаза сжигания угля – это высвобождение летучих углеводородов из частицы угля, вызванное тепловым воздействием, которое оставляет после себя минералы и богатый углеродом полукокс. Точно так же термическая диссоциация гидрата высвобождает летучий метан и оставляет воду. В обоих случаях летучий горючий газ горит и выделяет тепло, необходимое для продолжения процесса. Разница, в том, что богатый углеродом полукокс также является горючим, тогда как остаточная вода из гидратов – нет. Тем не менее, обеспечение энергией при высвобождении достаточного количества летучих веществ, которые в процессе горения вносят вклад, достаточный при поддержании последующего высвобождения горючего газа, является последовательностью, важной при непрерывном горении гидратов. В [46] описаны два важных аспекта процесса горения гидрата метана – воспламенение и устойчивое горение. Образец гидрата зажигался пьезо- и бутановой зажигалкой. Спектр гидратного пламени изучен с помощью Princeton Instruments SpectraPro 2300i с детектором PIXIS 400. Изображения пламени регистрировались стандартной цифровой однообъективной зеркальной (DSLR) камерой. В Результатах [46] показано, что при стабильном горении требуется, чтобы образец достиг некоторой минимальной температуры, которая варьировалась в зависимости от формы

образца гидрата. Устойчивое горение цилиндрических образцов гидрата достигалось при их температуре $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в центре [52], а в [46] показано, что температура должна быть не менее $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Причина минимальной температуры состоит в том, что от пламени требуется достаточное количество тепла с целью повышения температуры гидрата до диссоциации со скоростью для поддержания выделения тепла, необходимого при дальнейшей диссоциации. Изучение характеристик пламени гидрата метана имеет большое значение при оценке энергоэффективности прямого сжигания гидрата метана [75]. В [75] пламя вызвано восходящим потоком за счет естественной конвекции. Процессы при горении газового гидрата регистрировались высокоскоростной видеокамерой. Параметры пламени, такие как морфология, характеристики колебаний и температура, традиционно считаются важными в области фундаментальных исследований горения [76]. Температура пламени тесно связана с характеристиками теплопередачи пламени и используется, как важный параметр для оценки энергетической эффективности гидрата метана в качестве топлива [75]. Спектральные измерения показывают [46], что доля общей яркости пламени остается почти постоянной на протяжении всего времени горения, т.е. цвет пламени существенно не меняется во времени. Общая интенсивность меняется по мере того, как пламя колеблется вокруг источника гидрата. Плавающий поток, создаваемый поднимающимися горячими газами, также колеблется, что придает пламени динамический характер. В случае идеального сферического горения гидрата [71] флуктуация пламени явно связана с ростом поверхностной воды, которая затем капает с основания сферы, прерывая точку закрепления пламени и создавая колебания. В [71] установлено, что в процессе горения сферы гидрата метана есть две стадии. В начале горения температура поверхности ниже точки замерзания воды, а поверхность гидрата сухая (первая стадия). Через несколько секунд температура поверхности превышает точку замерзания, и появляется вода

(вторая стадия). В экспериментах [46] также продемонстрированы эффекты, вызванные влиянием воды, но не с постоянной частотой, пламя менялось вокруг образца топлива. Показано [77], что в процессе прямого массового высвобождения метана или прямого сжигания переохлажденного гидрата при атмосферном давлении на поверхности гидрата метана образуется слой воды или льда, вызывающий уменьшение пористости поверхности и тем самым блокирующий дальнейшее выброс метана. Это явление называется «самосохранением» [17].

В [43] обнаружено «грибовидное» пламя при горении гидрата метана. Его появление объяснено тем, что высокая концентрация газообразного метана в пузырьке не успевает сгореть и продолжает гореть на расстоянии от стены, где достаточно высокие концентрации кислорода. Многие из элементарных реакций горения метана представляют реакции обрыва цепи, требующие больших энергий активации и высоких температур. В результате пламя необходимо поддерживать при высокой температуре, в то время как температура вблизи поверхности гидрата низкая, что приводит к образованию темной области. Наличие последней снижает как скорость передачи тепла от пламени горения к гидрату, так и стабильность пламени [78]. В [75] экспериментально исследованы характеристики пламени горения сферы гидрата метана, а также влияние диаметра сферы и начальной температуры в центре на характеристики пламени. Выделены четыре стадии горения газовых гидратов: развитие горения (высота пламени постепенно увеличивается); интенсивное горение (высота пламени поддерживается на большом значении); устойчивое горение (высота пламени постепенно уменьшается); затухание (высота пламени поддерживается на низком уровне) [75]. Диаметр гидратной сферы оказывает значительное влияние на характеристики горения. По мере увеличения диаметра сферы высота пламени резко увеличивается, частота колебаний уменьшается, а максимальная температура пламени остается неизменной.

В настоящее время методы численного моделирования обычно используются для анализа характеристик пламени при горении гидрата метана. В [79] предложена модель, включающая промежуточный слой пузырьковой смеси при описании горения гидрата метана и допускающая частицы с начальным радиусом 100 мкм или меньше с целью упрощения эффекта самосохранения. Теоретическая модель отождествления процесса массового высвобождения с явлением самосохранения сложна [80]. Кроме того, известно ограниченное количество результатов экспериментальных и численных исследований характеристик распространения пламени по чистому гидрату метана в ламинарном пограничном слое [81,82]. В [80] показано, что сжигание гидрата метана в пористых горелках обеспечивает устойчивое и одномерное пламя, что позволяет изучить механизмы тепломассопереноса, которые являются ключевыми моментами в исследовании высвобождения гидрата метана. В [83] экспериментально исследованы вариационные характеристики пламени при горении гидрата метана диаметром 2.7 см. Также рассмотрено влияние воды на характеристики пламени горения гидрата метана и измеряется количество испаряемой воды при горении. Влияние водяного пара на реакцию горения исследуется с помощью моделирования химической динамики [83]. Результаты исследований [83] объяснили механизм воздействия воды на пламя в процессе горения гидрата метана с макроскопической и микроскопической точек зрения, которые имеют большое значение в инженерной практике. Например, с точки зрения технологии хранения и транспортировки, основанной на повышении безопасности, использование талой воды рассматривают во время случайного возгорания при автоматическом гашении пламени. С учетом экономических соображений и энергетической эффективности сформулирован вывод о том, что для обеспечения наиболее полного выгорания газового гидрата необходим быстрый дренаж [83]. Влияние условий тепломассопереноса на скорость

разложения гидратов при значительном изменении теплового потока изучено в [49]. Показано, что скорость диссоциации гидратов при горении в несколько раз превышает скорость естественной диссоциации. Скорость диссоциации существенно зависит от теплового потока и скорости диффузии [49]. Моделирование характеристик пламени горения водного метана без предварительного смешения конвективной струи показало [84], что максимальная температура пламени уменьшается с увеличением содержания воды, а предел содержания воды в газе расширяется с уменьшением скорости сдвига. Результаты исследований процесса горения гидрата метана в пористой горелке с обратной струей приведены в [80]. Измеренная температура пламени составляла приблизительно 1700 К. При моделировании диффузионного пламени гидрата метана использовался GRI-MECH 3.0. При моделировании диссоциации газового гидрата необходимо учитывать тепловой поток, процессы диффузии и размеры частиц [85]. Моделирование смешанных гидратов, содержащих ксенон и закись азота, представлено в [86]. Моделирование процессов горения гидрата метана с учетом образования водяного пара рассматривали в [79,87]. Расчетная максимальная концентрация пара у поверхности сферической частицы указанных авторов соответствовала значению 0.6, а максимальная температура пламени соответствовала диапазону значений 1700–1750 К.

Динамика горения охватывает не только проблемы энергоэффективности, но и безопасности. Однако из-за уязвимости гидратного слоя необоснованная добыча приведет к катастрофическим последствиям: повреждению морской экосистемы, геологическим опасностям и глобальному потеплению [88]. Следовательно, необходимо углубить изучение характеристик пламени, которые обеспечивают основные параметры для оценки риска эксплуатации гидрата метана [89].

1.2 Гелеобразные топлива

Основные исследования по тематике гелеобразных топлив посвящены трем направлениям: созданию топливных составов на основе различных компонентов и изучению их реологических характеристик [90–94]; исследованию процессов течения гелеобразных топлив в каналах, их впрыск в камеру сгорания и последующее распыление [95–99]; анализу характеристик процессов зажигания и горения топливных составов [23,24,100–105].

Основным компонентом гелеобразных топлива является горючая жидкость, реологические свойства которой модифицированы путем добавления загустителей (гелеобразователей) в объеме 0.5–10% [90,93,94]. Методика приготовления гелеобразных топлив в каждом случае существенно отличается, вследствие разнообразности номенклатуры компонентов и составов [91,92,94]. Основным технологическим этапом является перемешивание компонентов топлива для растворения жидких или твердых мелкодисперсных (размер частиц составляет не более нескольких сотен микрометров) загустителей в горючей жидкости [106]. В процессе приготовления состава компоненты топлива нагреваются для интенсификации их растворения путем перемешивания мешалкой или гомогенизатором для получения однородной структуры. Время перемешивания компонентов варьируется в широких диапазонах от нескольких минут до нескольких часов [90,91,93,94]. Гелеобразные топлива с однородной структурой без расслоения даже при транспортировке и хранении получены с помощью современных методик приготовления, описанных в [90,91,93,94]. Типичные составы гелеобразных топлив представлены в таблице 1.1.

Основными характеристиками неньютоновских жидкостей (в частности гелей), в соответствии с реологическими свойствами, являются [106]: напряжение сдвига, предел текучести, скорость сдвига, вязкость в условиях

сдвига, вязкость. Значения таких характеристик характеризуют поведение гелеобразных топлив при практическом применении. Гелеобразные топлива по реологическим характеристикам делятся на несколько типов [106]: материал со сдвиговым разжижением с низкой текучестью (предел текучести 1–20 Па); вязкоупругая жидкость (предел текучести 1–400 Па); материал с тиксотропной текучестью (предел текучести 50–500 Па). По результатам исследований [106] сформулирован вывод о том, что при уменьшении концентрации загустителя в составе топлива и увеличении температуры, снижается упругость в гелеобразном состоянии. Известно [106], что реологические характеристики и структура гелеобразных топлив оказывают влияние на характеристики впрыскивания в камеру сгорания и распыления.

Таблица 1.1. Типичные составы гелеобразных топлив с учетом представлений [22,91,101,104,106–108]

Горючее	Загуститель
несимметричный диметилгидразин	метилцеллюлоза (или этилцеллюлоза, агар-агар, диоксид кремния)
гидразин/монометилгидразин/несимметричный диметилгидразин	гидроксиэтилцеллюлоза (или ацетат целлюлозы)
керосин RP-1	диоксид кремния
монометилгидразин	гидроксипропилцеллюлоза
керосин JP-10	соединения целлюлозы (или сополимеры полиэтилена)
керосин	комплекс органophilной глины и пропиленгликоль
керосин Jet A1	Thixatrol ST + ксилол
гидразин	карбопол (или коллоидный кремнезем, пектин, кельзан)

Зажигание конденсированных веществ представляет совокупность взаимосвязанных физико-химических процессов, характеристики которых зависят не только от свойств топлива [90,101,104], но и от параметров источника нагрева [102,109], которые определяют механизм и интенсивность

подвода энергии к топливу. Как правило, для изучения влияния последних на характеристики зажигания используются методики (термогравиметрический анализ, локальный нагрев, нагрев поверхностью или провололочкой [110–112], потоком лучистой энергии) [113,114], в рамках которых контролируются скорости нагрева топлива в течение индукционного периода. Основными результатами таких исследований являются значения минимальных температур зажигания [115,116] или плотностей тепловых потоков [117], необходимых для устойчивого инициирования горения топлива.

подавляющее большинство современных методов исследования характеристик процессов в рамках термогравиметрического анализа топлива или его кондуктивного нагрева на поверхности пластины основано на монотонном повышении температуры источника энергии и как следствие равномерном прогреве образца небольших размеров (как правило, массой несколько десятков мг) от комнатных значений температуры до температур, при которых завершается протекание основных значимых физико-химических процессов [118]. В таких условиях по изменению температуры топлива в процессе нагрева и ее соотношению с температурой источника энергии устанавливаются характеристики эндо- и экзотермических процессов, например, термического разложения [119] или окисления [120]. При зажигании топлива сфокусированным потоком лучистой энергии, как правило, условия локального нагрева экспериментального образца существенно неоднородны [121], но достаточно надежно контролируемые параметры источника энергии позволяют достоверно определять характеристики зажигания [115].

В реальных технологиях топливо, как правило, вводится в высокотемпературную среду окислителя в течение некоторого периода времени [122–124]. Интенсивность его нагрева возрастает от минимальных значений (на входе в камеру сгорания) до максимальных значений (непосредственно в камере сгорания). Неоднородность прогрева образца

топлива достаточно существенно влияет на характеристики его зажигания [125]. Многие исследования, как правило, сосредоточены на процессах горения одиночных капель гелеобразного топлива различного состава, например, [108,126].

В [101] представлены результаты экспериментального исследования характеристик воспламенения и горения неорганического гелеобразователя, неметаллизированного гелеобразного топлива на основе JP-5. Также проведены калориметрические испытания для оценки теплоты испарения гелеобразных топлив. Для теоретических исследований разработана математическая модель процесса горения полидисперсного гелеобразного топливного спрея в нагретой газовой среде [127]. Модель описывает физические и химические процессы группы топливных частиц разного размера при постоянной температуре. В [128] установлены характеристики воспламенения и горения для частицы гелеобразного топлива, полученного путем добавления органического загустителя. На основе экспериментальных данных разработана математическая модель нестационарного горения топливной частицы. Высокоскоростная видеосъемка обычно позволяет достоверно установить распределение частиц топлива по размерам при различных значениях давления впрыска топлива в камеру сгорания. В [24] приведены результаты изучения характеристик процессов, протекающих при горении неметаллизированных частиц гелеобразного топлива на основе керосина и смеси жидкого метилэтилкетона с гидрогенизированным касторовым маслом. На основе полученных результатов была разработана математическая модель. В [126] приведены результаты сравнения характеристик гиперголического воспламенения металлизированного и неметаллизированного гелеобразного топлива на основе этаноламина. Были установлены наиболее важные свойства (пороговая концентрация катализатора для устойчивого воспламенения) для начала гиперголического воспламенения таких топлив. Также определено влияние концентрации

загустителя и катализатора на время задержки зажигания. Соответствующие результаты целесообразно использовать для проверки соответствующих математических моделей.

На основе экспериментальных данных разработана математическая модель воспламенения типичной частицы гелеобразного топлива на основе органического полимерного загустителя в высокотемпературной неподвижной воздушной среде [129]. В [130] с помощью математической модели получены характеристики взаимозависимых физических и химических процессов, происходящих при воспламенении гелеобразного топлива горячей частицей цилиндрической формы, находящейся на его поверхности. Установлены значения плотности теплового потока от локального источника нагрева к топливу, необходимые для его воспламенения в широком диапазоне различных начальных температур.

Выводы по первой главе

1. Отмечены главные отличия характеристик газовых гидратов и гелеобразного топлив от традиционных видов. Обоснованы преимущества применения данных видов топлив, которые состоят в высоких энергетических характеристиках, меньшем отрицательном влиянии на окружающую среду при хранении, транспортировке и сжигании, меньшей стоимости компонентной базы.

3. Выполнен анализ современного состояния исследований газовых гидратов, выделены основные направления: добыча природного гидрата метана, производство искусственного гидрата метана, технологии добычи и транспортировки и технологии горения.

4. Выполнен анализ современного состояния исследований гелеобразных топлив, отмечены три основных направления: разработка топливных составов и их реологические характеристики, параметры распыления, процессы зажигания и горения. Из них наиболее актуальным и

менее изученным является исследование процессов и закономерностей зажигания.

5. Проанализированные результаты исследований свидетельствуют о значительном отличии закономерностей, предельных условий и интегральных характеристик физико-химических процессов, которые протекают при зажигании и горении газовых гидратов и гелеобразного топлива, по сравнению с традиционными (твердыми, жидкими, газообразными) видами топливами.

6. До настоящего времени не изучено влияние основных внешних и внутренних факторов на характеристики (времена задержки зажигания, температурные поля) и предельные условия (минимальная температура начала горения, плотности тепловых потоков, скорость потока, схема нагрева) зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива.

7. Не разработаны математические модели, описывающие закономерности и характеристики процесса зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива при разных схемах нагрева в широком диапазоне варьирования параметров для соответствия приложениям: энергетические установки, двигатели, специализированные системы.

8. Не получены аппроксимационные математические выражения для процесса зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива при доминировании кондуктивного, радиационного и конвективного теплового потока, которые используются при прогнозировании характеристик зажигания топлив, хранящихся при криогенных температурах. Не проанализировано влияние фактора хранения топлив при криогенных температурах на характеристики и предельные условия инициирования их горения при кондуктивном, конвективном, радиационном и смешанном теплообмене с целью установления критических тепловых потоков и температур.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ИХ НАЧАЛЬНЫХ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

2.1. Газовые гидраты

2.1.1. Приготовление и характеристики газового гидрата

Образец газового гидрата (порошок двойного газового гидрата метан-пропан и гидрат метана) производился в реакторе высокого давления. Схема для создания газового гидрата приведена на рис. 2.1.

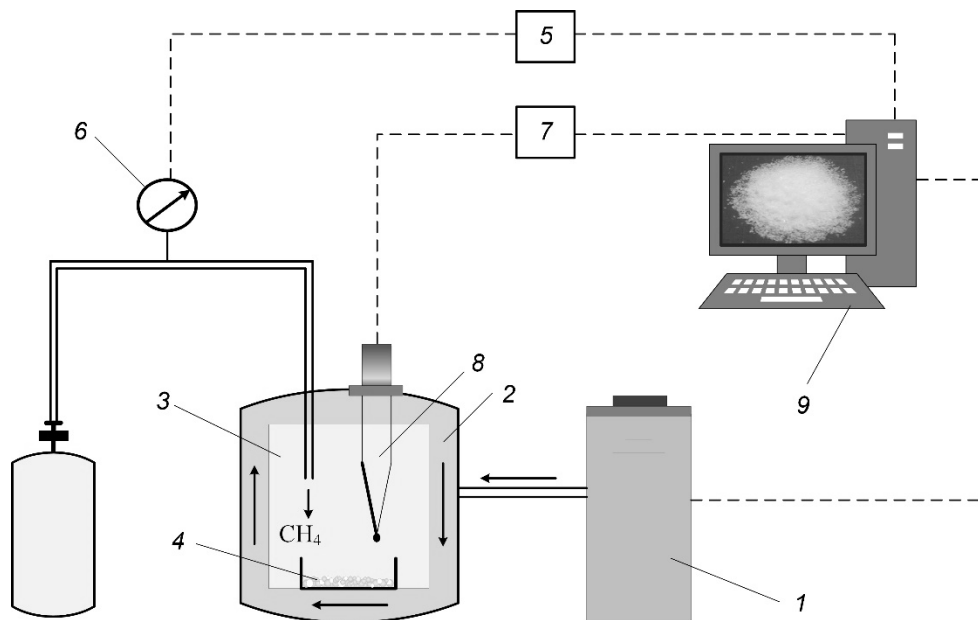


Рисунок 2.1. Схема установки, используемой при создании газового гидрата: 1 – термостат; 2 – жидкость для поддержания постоянной температуры в реакторе; 3 – реактор для производства газового гидрата; 4 – порошок газового гидрата; 5 – устройство для измерения давления; 6 – манометр давления; 7 – устройство для измерения температуры в реакторе; 8 – термопары; 9 – компьютер

Образование и рост частиц гидрата происходило в реакторе 3 при заданных давлении и температуре, которые измерялись приборами 5 и 7. В

охлаждаемый автоклав загружали ледяной порошок. Автоклав продували метаном и пропаном. Давление газа составляло 7–10 МПа. Автоклав помещали в термостат с температурой $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Газовый гидрат синтезировали путем таяния льда в течение суток. Далее автоклав охлаждали до температуры жидкого азота, и полученную смесь двойного газового гидрата и льда измельчали и повторно загружали в автоклав при температуре жидкого азота. После прогрева автоклава примерно до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ устанавливалось давление газа. Автоклав снова помещали в термостат с температурой около $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эту процедуру повторяли 2–3 раза, в результате чего получали практически чистый газовый гидрат с содержанием льда не более нескольких масс. %. После создания двойного газового гидрата, образец дробился и просеивался с применением сит. Полученный размер гранул соответствовал диапазону размеров частиц 0.3–0.5 мм. Хроматографические исследования показали, что соотношение объёмной концентрации пропана к объёмной концентрации метана относится как 60 % к 40 %. Элементарная ячейка полученного двойного гидрата имеет структуру sII. Формула элементарной ячейки: $16\text{D}_1 \cdot 8\text{H} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ или $16(5^{12}) + 8(5^{12}6^4)$. Порошок двойного гидрата хранился в жидком азоте [131].

Аналогично создавался гидрат метана. В резервуар насыпался порошок гидрата метана. Порошок льда дробился, а затем просеивался ситами до размеров частиц 0.2–0.4 мм. Измельченный порошок льда помещался в реактор высокого давления. Устанавливалось давление метана 5 МПа при температуре газа около 1 К с точностью 0.5 К. После роста гидрата метана, давление уменьшалось, а также температура метана уменьшалась до 150 К. Затем гидрат метана вынимался из рабочего объёма реактора, и порошок охлаждался до температуры жидкого азота. После охлаждения гидрат метана снова дробился и просеивался ситами заданного размера. Данная методика повторялась несколько раз. Полученный размер частиц гидрата метана находился в интервале значений 0.3–0.45 мм. Порошок гидрат метана

хранился при температуре жидкого азота. Формула элементарной ячейки соответствовала кубической структуре I (sI): $2D \cdot 6 T \cdot 46H_2O$.

Значения теплопроводности газовых гидратов лежат в диапазоне $\sim 0.5\text{--}0.6$ Вт/(м·К) [132]. Значения теплопроводности зависят от пористости гидрата. При пористости 5% теплопроводность газового гидрата равна $0.56\text{--}0.65$ Вт/(м·К), с пористостью 60 % теплопроводность гидрата метана изменяется в диапазоне $0.33\text{--}0.38$ Вт/(м·К) [133]. При росте температуры от -10 °С до 8 °С (давление 31.5 Мпа) теплопроводность гидрата метана увеличивается от 0.56 Вт/(м·К) до 0.62 Вт/(м·К) [134]. В работе был выбран средний $\lambda = 0.55$ Вт/(м·К).

Средние по времени теплофизические характеристики образца газового гидрата (гидрат-лёд) при диссоциации порошка: удельная теплоемкость $C_1 = 2300$, Дж/(кг·К); плотность $\rho = 909$ кг/м³.

2.1.2 Методика экспериментальных исследований инициирования процесса горения газового гидрата при кондуктивном нагреве порошка

Схема нагрева газового гидрата с доминированием кондуктивного теплообмена приведена на рис. 2.2. На верхнюю цилиндрическую поверхность горячего металлического цилиндра помещались гранулы порошка газового гидрата с диаметром около 1 мм. Нагрев поверхности реализован с использованием индукционной системы 4 при параметрах: диапазон рабочих частот $30\text{--}100$ кГц, максимальный ток 22.5 А, потребляемая мощность 15 кВА. В качестве нагретой поверхности с постоянной температурой было использовано основание металлического цилиндра 7 (рис. 2.2) высотой 50 мм и диаметром 25. В окрестности медной спирали (индуктора) 5 размещалось одно основание цилиндра 7. На пластину из жаропрочного материала устанавливалось второе основание цилиндра. В результате действия переменного магнитного поля, возникающего от спирали 5, возникают токи Фуко, которые прогревают цилиндр 7.

Термоэлектрический термопреобразователь 8 имеет параметры: диапазон температур 273–1373 К, хромель-алюмель, погрешность измерения ± 3.3 К. Инфракрасный пирометр 9 предназначен для измерения температуры поверхности металлического цилиндра. Пирометр имеет параметры: диапазон измеряемых температур 473–1773 К, разрешение 1 К, погрешность измерения 1 %, показатель визирования 1:100, спектральный диапазон 8–14 мкм, диапазон излучательной способности 0.01–1. Регулятором 10 (диапазон регулируемых температур 233–2473 К, разрешение 1 К) обеспечивался контроль заданной температуры. Чиллер 12 использовался для водяного охлаждения силовых элементов индукционного нагревателя, в том числе спирали 5.

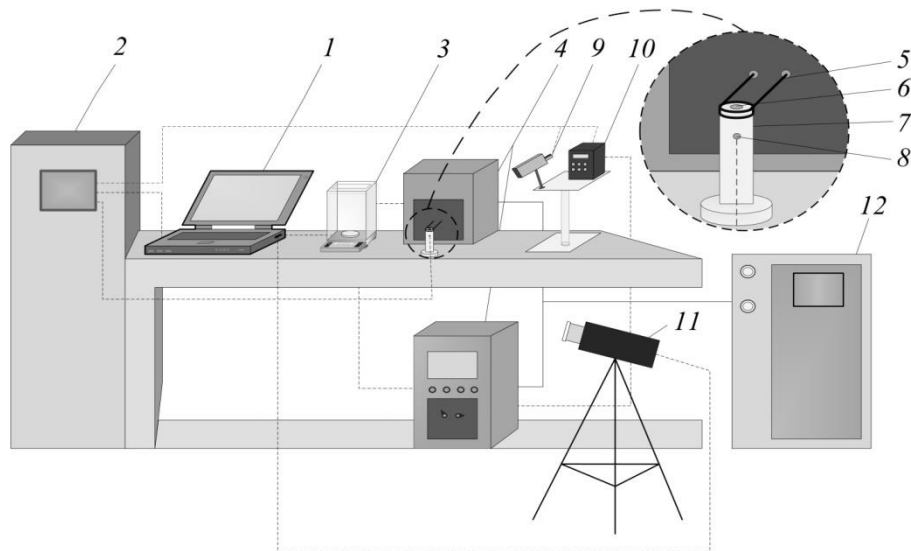


Рисунок 2.2. Схема экспериментального стенда при кондуктивном нагреве образца топлива [135]: 1 – ПК; 2 – многоканальный регистратор для записи данных по температурам и видеоизображениям; 3 – аналитические весы; 4 – индукционный нагреватель; 5 – медная спираль индуктора; 6 – двойной газовый гидрат (пропан-метан); 7 – металлический цилиндр; 8 – термоэлектрический преобразователь; 9 – инфракрасный пирометр; 10 – регулятор температур; 11 – высокоскоростная видеокамера; 12 – чиллер для водяного охлаждения

Цветная высокоскоростная видеокамера 11 (Phantom v4, Vision Research) имеет характеристики: 4200 кадров в секунду при максимальном

разрешении 1280×800 пикселей; глубина цвета 12 бит; размер пикселя сенсора 20 мкм; минимальное время экспозиции 1 мкс; автоматический триггер по изображению. С помощью программного обеспечения Tema Automotive (Image Systems AB) проводился анализ полученных видеозаписей. При помощи аналитических весов 3 OHAUS Pioneer PA114 (нелинейность 0.0002 г, дискретность 0.0001 г, размер зоны нечувствительности после стабилизации температуры соответствует ± 1 К) определялась начальная масса топливного образца.

2.1.3. Экспериментальный стенд для исследования характеристик горения газового гидрата в муфельной печи

В п. 2.1.2. нагрев порошка проводился от поверхности металлического цилиндра. В этом случае возникает сильный градиент температуры вблизи металлической стенки из-за охлаждения воздуха. При сжигании же газового гидрата в муфельной печи градиент температур в центре печи составлял 2-4 °С на расстоянии нескольких сантиметров. В печи имелось равномерное распределение температуры как по горизонтальной, так и по вертикальной оси. Таким образом, порошок находился в равномерном температурном поле, что повышало эффективность горения. Схема измерений с применением муфельной печи показана на рис. 2.3. Температура в муфельной печи была постоянной при проведении экспериментов. Газовый гидрат 3 взвешивался на весах и помещался в мелкочаеистую металлическую сетку (резервуар), которая имела форму конуса. Образец после загрузки в резервуар перемещался в центр печи с помощью автоматического координатного устройства 1. В муфельной печи имеется стеклянное окно, через которое осуществлялась видео запись процесса горения с помощью скоростной видеокамеры 4. В процессе горения газового гидрата выделяется вода, которая удалялась через сетку. Конечная масса порошка определялась как произведение оставшегося объёма порошка на его насыпную плотность.

Оставшийся (неиспарившийся) объём льда определялся по данным, полученным видеокамерой 4. Начало горения, а также продолжительность этого процесса определялись по визуализации процесса горения с применением видеокамеры 4.

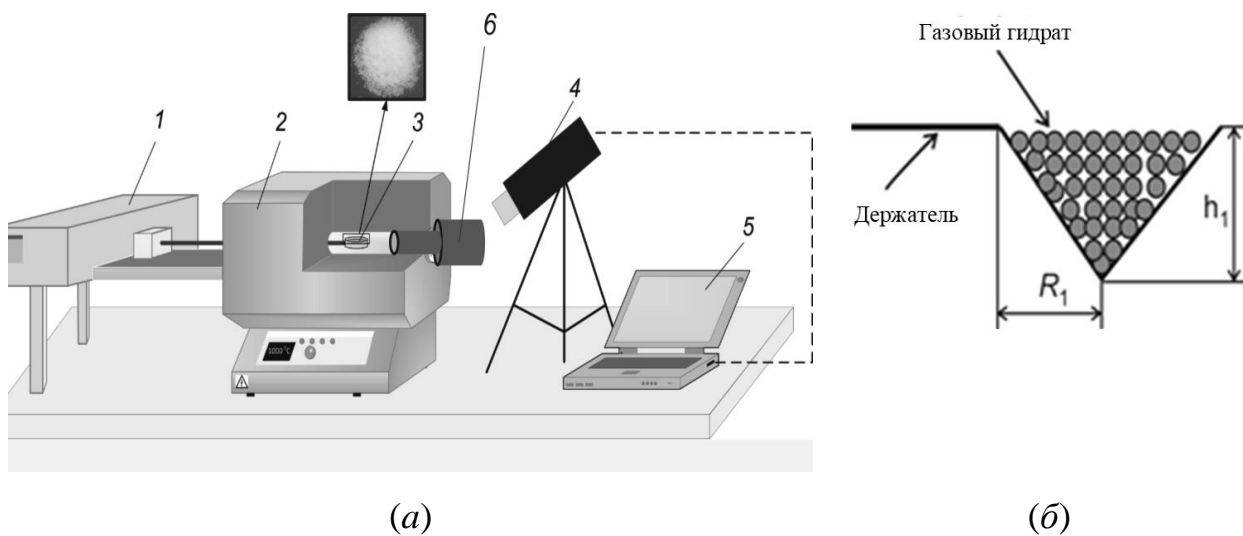


Рисунок 2.3. а) Схема стенда для исследования характеристик горения газового гидрата в муфельной печи: 1 – координатное устройство; 2 – муфельная печь; 3 – двойной газовый гидрат (пропан-метан); 4 – скоростная видеокамера; 5 – ПК; 6 – газоанализатор, б) Резервуар с порошком в виде пирамиды

В процессе горения газового гидрата реализовывалось измерение концентраций различных газов, получаемых при горении. Анализ концентраций газов осуществлялся с применением газового анализатора Testo 340.

2.1.4. Методика экспериментальных исследований процесса инициирования горения газового гидрата при конвективном теплообмене

При проведении экспериментов для исследований горения газового гидрата при конвективном теплообмене порошок доставался из сосуда Дьюара и насыпался в рабочий участок, стенки которого имели толщину 15 мм и состояли из теплоизоляционного материала. Порошок гидрата метана, расположенный в теплоизолированной области 5, зажигался горелкой 3. Повышение температуры порошка происходило за счет внешнего воздуха, температура которого была выше температуры образца. Когда температура образца превышала равновесную температуру (примерно 183-188 К в атмосфере воздуха и при внешнем давлении 1 бар), газовый гидрат начинал распадаться на газ, лёд и воду.

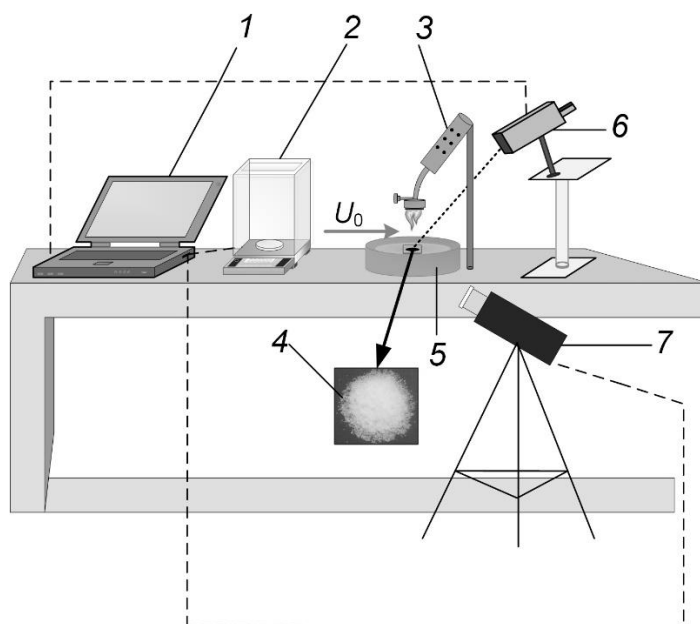


Рисунок 2.4. Схема стенда для изучения характеристик горения газового гидрата при конвективном теплообмене: 1 – ПК; 2 – электронные весы; 3 – горелка; 4 – газовый гидрат; 5 – теплоизолятор; 6 – тепловизор; 7 – высокоскоростная видеокамера

Уменьшение массы порошка регистрировалось цифровыми весами 2 (Vibra AJH 4200 CE). Скорость распада (диссоциации гидрата метан-пропан) определялась $J = \Delta M / \Delta t$ (где t – время диссоциации, M – масса порошка). В начальный момент распада весь порошок состоял из газового гидрата. В заключительной стадии распада порошок состоял в основном из льда и частично из воды. Максимальная относительная погрешность измерения скорости распада образца не превышала 7-8 %. Внутри порошка размещались термопары (вблизи центра рабочего канала и на расстоянии 5-6 мм от верхней поверхности порошка), которые измеряли температуру образца. Температура верхней поверхности порошка T_{fs} измерялась с помощью тепловизора 6 (NEC San Instruments). Предварительные тарировочные эксперименты показали, что погрешность измерения T_{fs} составила около 1 °С. Погрешность измерения температуры порошка с учётом неопределённости положения термопары (± 1 мм) составляла не более 2–3 °С. Опыты показывали, что процесс гашения пламени происходил практически сразу после того, как масса порошка переставала уменьшаться, т.е. более 95 % от начального содержания газа было удалено из образца. воздух

Эксперименты проведены при различной скорости движения потока воздуха ($U_v = 0-3$ м/с). Начало зажигания, а также продолжительность горения были определены по визуализации процесса горения с применением высокоскоростной видеокамеры 7.

2.1.5. Методика экспериментальных исследований процесса зажигания газового гидрата локальным источником энергии

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.5. Газовый гидрат перед экспериментом вынимался из сосуда Дьюара и взвешивался на аналитических весах для определения начальной массы порошка, после чего помещался в металлический резервуар 4. Металлический цилиндр (сфера и прямоугольник) 3 диаметром от 5 до 15 мм нагревался в муфельной печи 2 до

заданной температуры. В качестве металлической частицы применялись: сфера, цилиндр и квадрат. Разная форма частиц применялась для того, чтобы оценить влияние формы на минимальную температуру горения. Эксперименты проводились для разных начальных температур металлических частиц от 550-1200 °С.

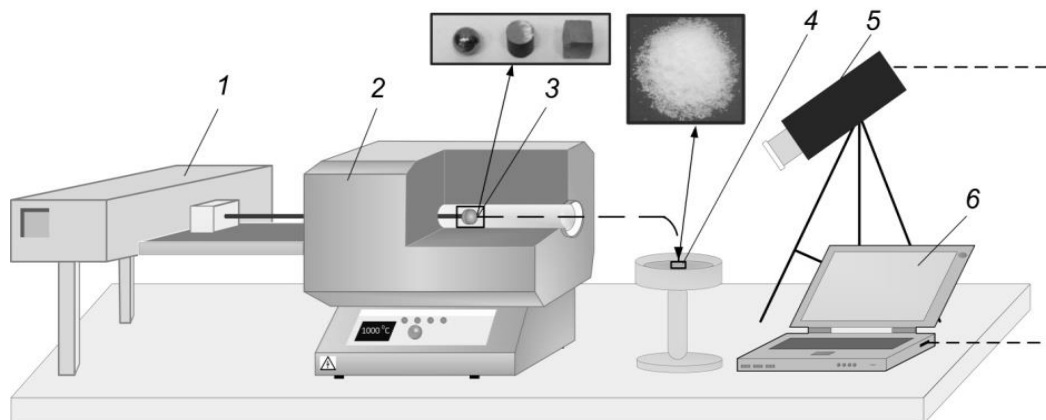


Рисунок 2.5. Схема для изучения локального нагрева образца топлива горячей частицей: 1 – координатное устройство; 2 – муфельная печь; 3 – металлическая сфера; 4 – резервуар с двойным газовым гидратом; 5 – скоростная видеокамера; 6 – ПК

Муфельная печь (Nabertherm R 50/250/13) со следующими характеристиками: внутренний диаметр – 40 мм, длина керамической трубки – 450 мм, диапазон изменения температуры составляет 300–1500 К, контроль температуры осуществлялся встроенным термоэлектрическим преобразователем типа ПП. В ходе проведения эксперимента керамическая трубка нагревалась до определённой температуры. Металлическая частица, после установления заданной температуры, помещалась в центр керамической трубки печи и прогревалась в течении 10 минут. За указанное время внутри металлической сферы достигалось равномерное распределение температуры.

После прогрева горячая металлическая частица опускалась перпендикулярно поверхности газового гидрата, расположенного в

металлическом сосуде. Время перемещения частицы из печи к порошку занимало несколько секунд. В течение данного промежутка времени температура частицы уменьшалась менее чем на 0.5 %. Начальная температура горячей частицы (в момент контакта с поверхностью газового гидрата) контролировалась тепловизором Testo 885. Процесс горения регистрировался высокоскоростной видеокамерой.

2.1.6. Результаты экспериментальных исследований газовых гидратов

На рис. 2.6 представлены типичные видеокadres выполненных экспериментальных исследований при кондуктивном нагреве газового гидрата. Хорошо видно, что процессы зажигания газового гидрата включают явно выраженные стадии плавления частиц, испарения, формирования высокотемпературной парогазовой смеси, газофазного зажигания и последующего выгорания. При этом также зарегистрированы процессы перемещения частиц газового гидрата как вследствие отскока от разогретой поверхности стержня, вскипания воды и выбросов частиц гидратов и капелек жидкости, так и вследствие формирования конвективных потоков от разогретой поверхности.

На начальном этапе после помещения гранул порошка на нагретую поверхность регистрировались две области горения (зоны с максимальной температурой): вблизи стенки (5 мм) и на довольно большом удалении (40 мм) от стенки. Это обусловлено тем, что первая зона близка к разогретой поверхности, а вторая характерна пламенному горению. Далее область максимальной температуры находилась на расстоянии нескольких миллиметров от стенки. Так как процессы плавления, прогрева, испарения и зажигания порошка приводили к изменению толщины слоя порошка на твердой поверхности. На рис. 2.6 видно, что со временем изменялась форма и высота пламени. В завершающей стадии диссоциации высота пламени значительно уменьшалась из-за резкого падения концентрации метана, так

как уменьшалась площадь реакции и объём оставшегося гидрата в сферических частицах порошка. Из пламени периодически выбрасывались газовые пузыри, состоящие из смеси (метан-воздух-пар). Выброс (перемещение вверх) газового пузыря сопровождался утоньшением пламени. Образование газового пузыря связано с тем, что имелся существенный избыток топлива над окислителем (существенное нарушение стехиометрического соотношения), а также с диффузионным горением (медленное перемешивание компонентов топлива с воздухом).

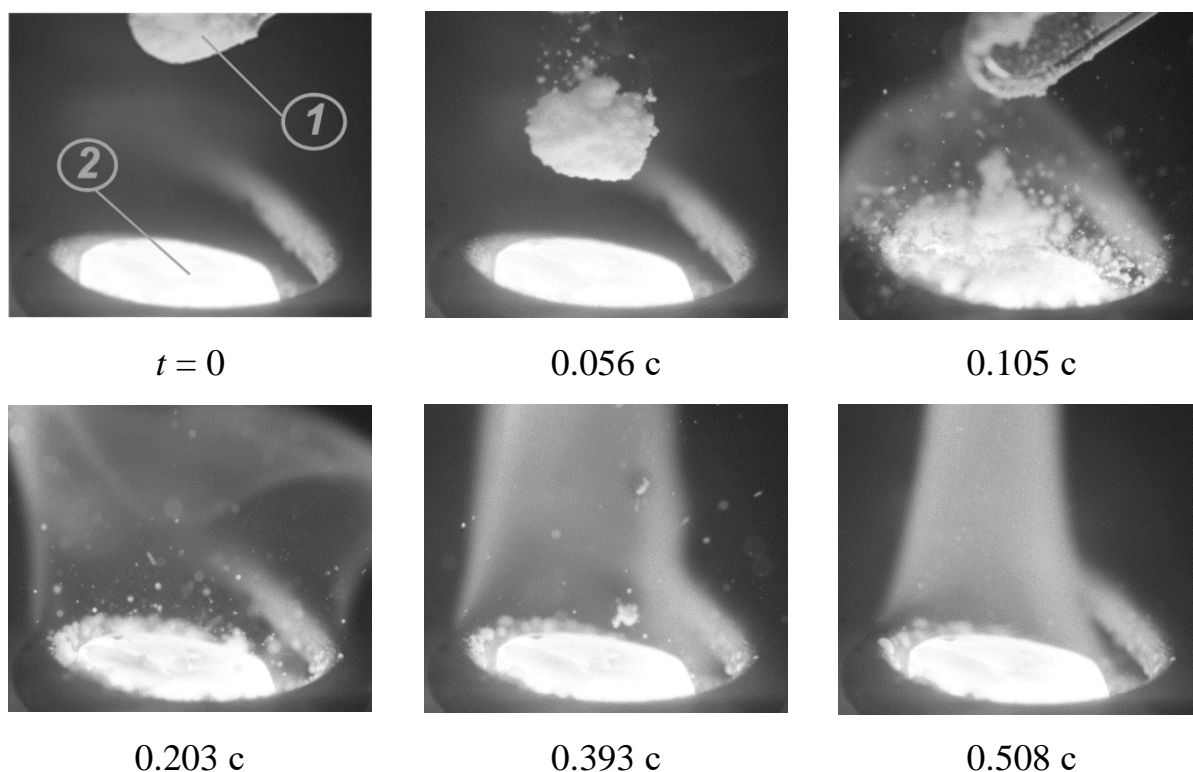


Рисунок 2.6. Видеокадры процесса зажигания газового гидрата при кондуктивном нагреве (температура поверхности T_h металлического цилиндра равна 993 К, 1 – образец газового гидрата, 2 – разогретая металлическая поверхность)

Полученные в проведенных экспериментах поля температуры использованы при дальнейшем теоретическом исследовании для установления интегральных характеристик горения газового гидрата в условиях варьирования ключевых параметров в широких диапазонах.

Установленные закономерности протекания процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования учитывались при формулировании физической и математической постановки задачи зажигания гидрата.

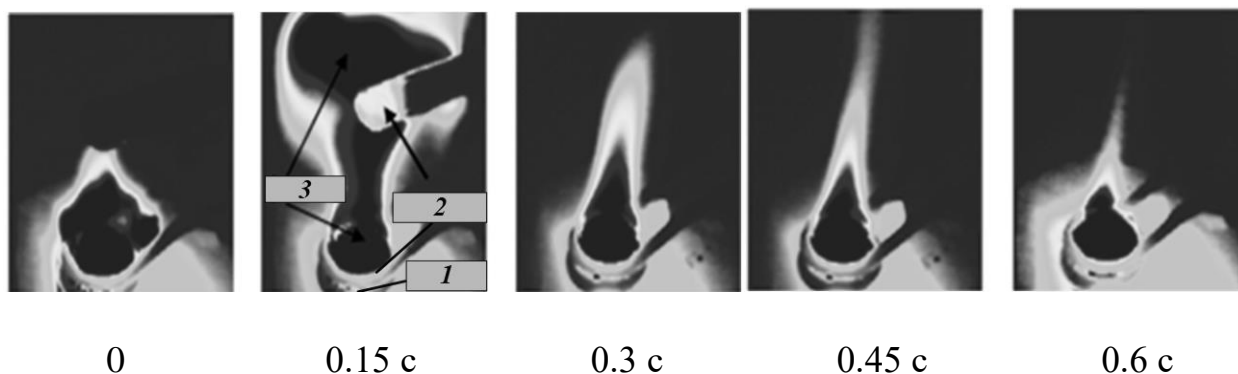


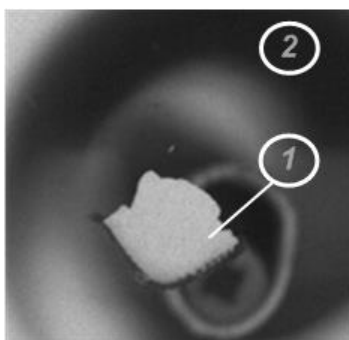
Рисунок 2.7. Тепловизионные кадры пламени: 1 – держатель, 2 – газовый гидрат, 3 – пламя

На рисунке 2.7 изображены кадры пламени горения газового гидрата, полученные с помощью тепловизора. Оценки стехиометрического соотношения показывают, что в области горения имелся существенный избыток топлива. Последний приводит к тому, что не весь метан успевал выгореть вблизи стенки (в основной области горения). Определенный объем метана горел на большом удалении от стенки (цифра 3 на рис. 2.7 указывает две области горения). В результате неполного выгорания топлива эффективность процесса горения несколько снижалась. Наличие вынужденного течения воздуха (окислителя) способствовало более полному выгоранию топлива.

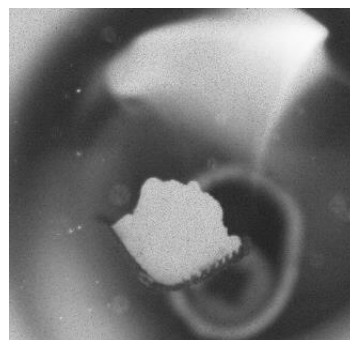
В таблице 2.1 представлена нелинейная зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от температуры, которая объясняется тем, что важную роль играет процесс испарения с нелинейными трендами изменения скорости при варьировании температуры.

Таблица 2.1. Установленная по результатам экспериментальных исследований зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от температуры поверхности цилиндра

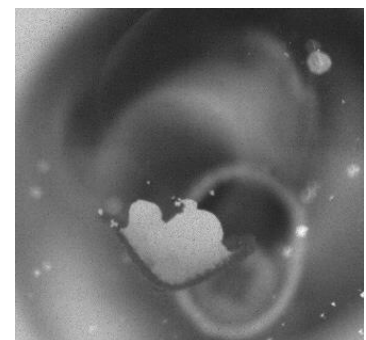
$T_h, ^\circ\text{C}$	τ, c	$\tau_{\text{cp}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
630	0.550	0.551	0.001	0.0036
	0.552			
	0.550			
670	0.544	0.548	0.003	0.0107
	0.548			
	0.552			
700	0.105	0.097	0.006	0.0215
	0.091			
	0.096			
720	0.011	0.014	0.003	0.0107
	0.017			
	0.015			
800	0.009	0.013	0.003	0.0107
	0.015			
	0.016			
900	0.010	0.008	0.002	0.0072
	0.006			
	0.009			
1000	0.002	0.003	0.001	0.0036
	0.004			
	0.004			



$t = 0$



0.015 с



0.019 с

Рисунок 2.8. Видеокадры процесса зажигания газового гидрата при доминировании радиационного теплового потока (1 – образец газового

гидрата, 2 – муфельная печь) и температуре воздуха в муфельной печи $T_h=973$ К

На рис. 2.8, 2.9 представлены типичные видеокадры выполненных экспериментальных исследований при доминировании радиационного и конвективного теплового потока на поверхность образца газового гидрата.

В таблице 2.2 представлена зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от температуры воздуха в муфельной печи.

Таблица 2.2. Установленная по результатам экспериментальных исследований зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от температуры поверхности цилиндра при нагреве в муфельной печи

$T_h, ^\circ\text{C}$	τ, c	$\tau_{\text{ср}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
670	0.012	0.016	0.003	0.0107
	0.020			
	0.015			
690	0.013	0.015	0.002	0.0072
	0.018			
	0.017			
710	0.011	0.012	0.001	0.0036
	0.014			
	0.012			
800	0.004	0.007	0.003	0.0107
	0.010			
	0.008			
900	0.002	0.003	0.002	0.0072
	0.006			
	0.002			

В таблице 2.3 представлена зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от скорости воздуха при зажигании газовой горелкой при $T_h=1500$ °С.

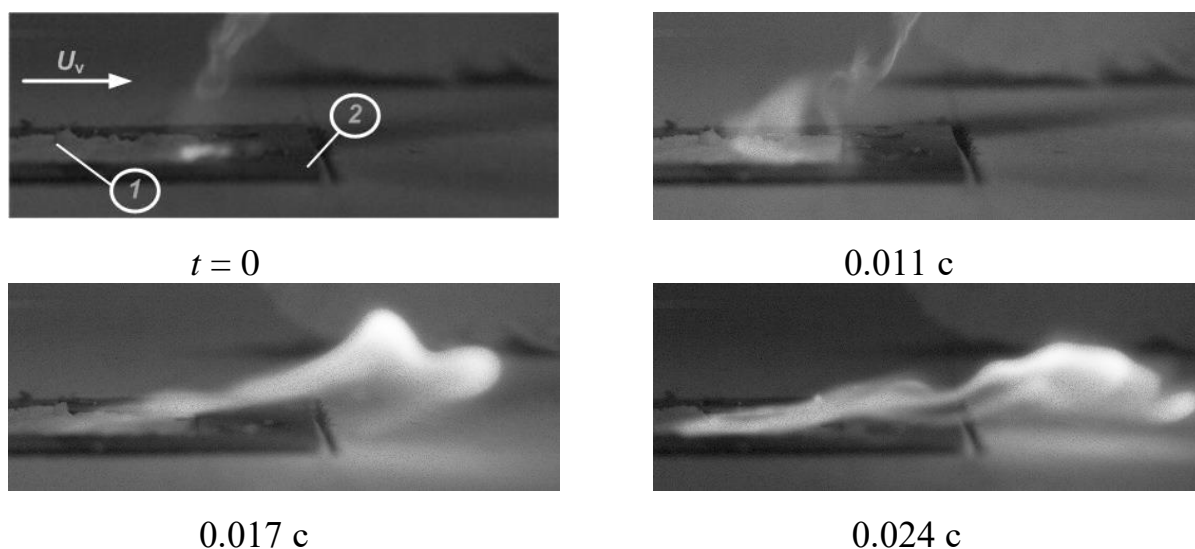


Рисунок 2.9. Видеокадры процесса зажигания горелкой газового гидрата при доминировании конвективного теплового потока (1 – образец газового гидрата, 2 – рабочий участок) и скорости движения воздуха $U_v = 1.5$ м/с

Таблица 2.3. Установленная по результатам экспериментальных исследований зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от скорости воздуха при конвективном нагреве ($T_h = 1573$ К)

U_v , м/с	τ , с	$\tau_{ср}$, с	СКО	Довер. интервал
0.7	0.485	0.482	0.054	0.1930
	0.547			
	0.414			
1.5	0.205	0.212	0.015	0.0537
	0.197			
	0.234			
3	0.093	0.116	0.016	0.0573
	0.131			
	0.123			

В таблице 2.4 представлена зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от температуры горячей металлической частицы при локальном зажигании.

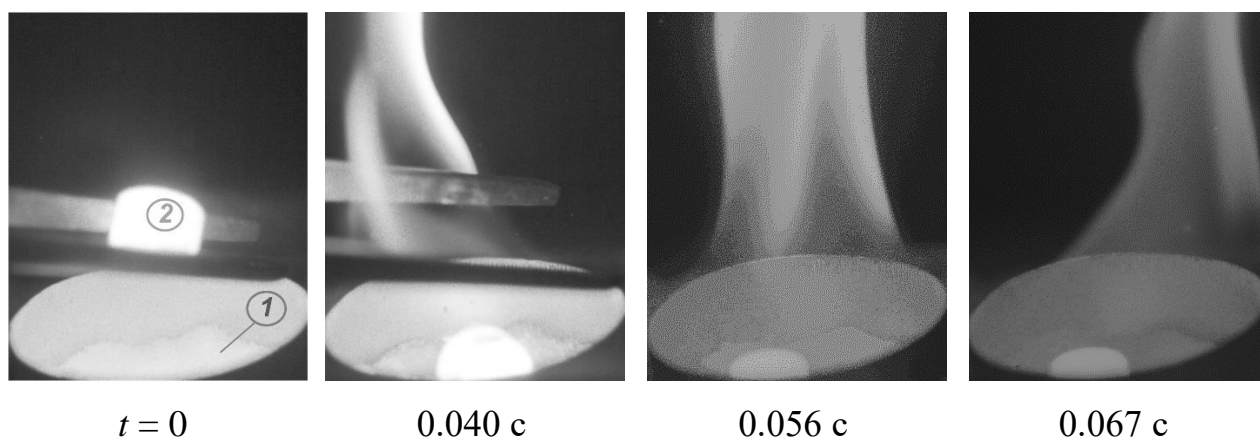


Рисунок 2.10. Видеокадры локального процесса зажигания газового гидрата горячей металлической частицей (1 – образец газового гидрата, 2 – горячая металлическая частица с температурой $T_h=1473$ К)

Таблица 2.4. Установленная по результатам экспериментальных исследований зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от температуры поверхности цилиндра при локальном нагреве горячей металлической частицей

$T_h, ^\circ\text{C}$	τ, c	$\tau_{\text{ср}}, \text{c}$	СКО	Довер. интервал
1100	0.236	0.215	0.016	0.0573
	0.198			
	0.211			
1150	0.036	0.045	0.006	0.0215
	0.051			
	0.048			
1200	0.031	0.038	0.007	0.0251
	0.048			
	0.034			

В таблицах 2.5, 2.6 приведены экспериментальные данные по минимальной температуре T_{min} достаточной для инициирования горения газового гидрата.

Таблица 2.5. Минимальная температура T_{\min} начала горения двойного (метан-пропан) газового гидрата для разных способов подвода энергии к образцу: 1) кондуктивный теплообмен; 2) радиационный нагрев; 3) взаимодействие с горячей металлической частицей

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

Таблица 2.6. Минимальная температура T_{\min} начала горения гидрата метана для разных способов подвода энергии к образцу: 1) кондуктивный теплообмен; 2) радиационный нагрев

	Кондуктивный нагрев	Радиационный нагрев
T_{\min}, K	893 ± 10	938 ± 20

Для схемы с кондуктивным нагревом, максимальная температура соответствовала поверхности горячей металлической поверхности, а газовый гидрат приближался к поверхности (падал). В муфельной печи имелся температурный пограничный слой. Минимальная температура соответствовала поверхности газового гидрата. Диссоциация гидрата, плавление льда и испарение воды приводили к понижению температуры порошка. На границе температурного пограничного слоя достигалась заданная температура муфельной печи. Для третьего варианта (горение под действием горячей частицы) качественный характер распределение температур и концентраций схож с муфельной печью. Однако, приближение к стенке (к слою порошка) металлического цилиндра изменяло гидродинамику поля скорости между порошком и твёрдым горячим телом, а также изменяло и поле концентраций. Изменение поля скорости привело и к

росту T_{\min} , что следует из таблицы 2.5. Минимальная температура, при которой начиналось горение, соответствовало муфельной печи.

Изученные экспериментально закономерности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования позволили сформулировать физическую и математическую модель.

2.2. Гелеобразные топлива

2.2.1. Приготовление и характеристики гелеобразного топлива

В качестве гелеобразного топлива использовались маслonaполненные криогели. Процесс их приготовления и подготовки образцов топлива к проведению экспериментов включал в себя три основных этапа (рис. 2.11). В начале порошок поливинилового спирта (ПВС) растворяли в воде с использованием лопастной мешалки ES-8300 D. Для интенсификации процесса приготовления водного раствора ПВС его нагревали до температуры 353 К. Растворение порошка ПВС контролировалось визуально по исчезновению осадка. После остывания приготовленного водного раствора ПВС до комнатной температуры в него вводили порциями сначала эмульгатор (ПАВ), затем масло. Процесс введения последующей порции масла происходил после полного эмульгирования предыдущей порции. ПАВ использовалось для повышения стабильности масляных эмульсий. Путем механического диспергирования масла в водной среде с помощью цифровой скоростной мешалки GJ-3S (Qingdao ChuangMeng Instrument Co., Ltd., Китай) получали масляные эмульсии. Эмульсии не разделялись на исходные компоненты (в течение 2–3 часов) до начала формирования гелеобразной структуры топлива.

На втором этапе (рис. 2.11) в результате замораживания масляной эмульсии при температуре 258 К в течение 12 часов и последующего оттаивания образца на протяжении 12 часов при комнатных условиях получали гелеобразное топливо (маслonaполненный криогель). Мелкодисперсные капли масла удерживаются в ячейках сформировавшейся полимерной матрицы. Число циклов замораживания / оттаивания маслonaполненных криогелей влияет на их физико-механические характеристики. С увеличением числа циклов возрастают упругость и прочность образцов, которые достигают максимальных значений после 15

циклов замораживания / оттаивания полученных образцов. Поэтому общее число циклов замораживания / оттаивания образцов гелеобразных топлив составляло 15. На третьем этапе (рис. 2.11) полученные топливные заряды нарезались на образцы массой 10 мг, которые до проведения экспериментального исследования процесса зажигания охлаждались в течение 1 часа в морозильнике Artico ULUF 15 до заданной температуры в диапазоне 188–233 К. Компонентные составы исследовавшихся в данной работе маслonaполненных криогелей приведены в табл. 2.6.

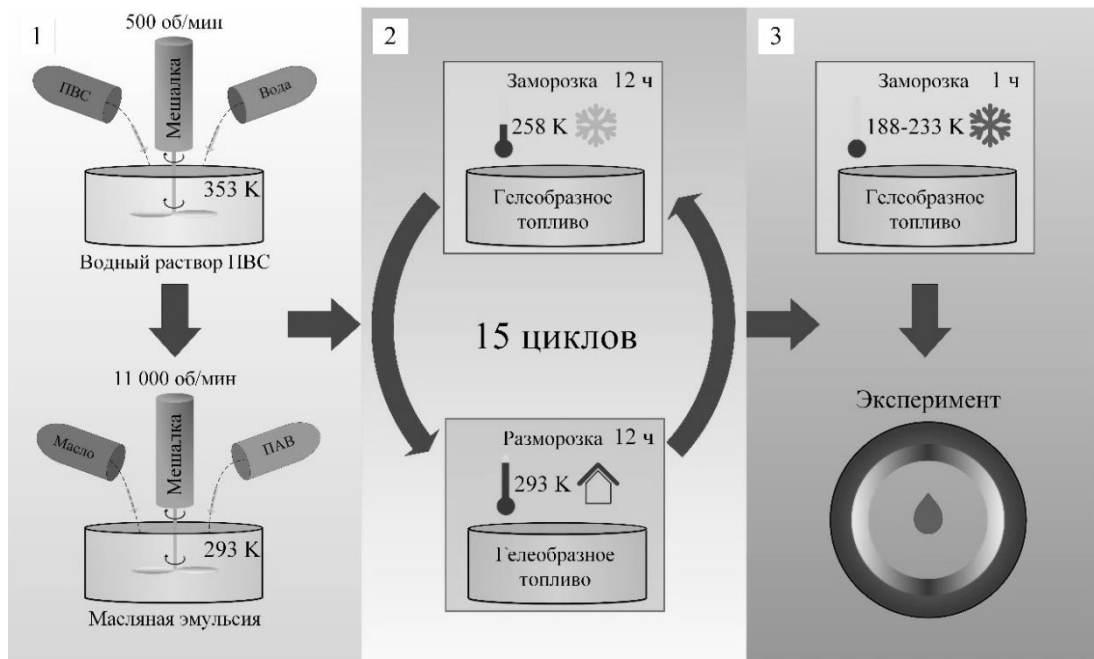


Рисунок 2.11. Схема приготовления маслonaполненных криогелей и подготовки образцов гелеобразного топлива к проведению экспериментов

Таблица 2.6. Составы гелеобразных топлив

№ состава	Концентрации компонентов, % об.			
	Водный раствор ПВС (5% масс.)	Водный раствор ПВС (10% масс.)	Масло И-40А	ПАВ
1	48	—	50	2
2	38	—	60	2
3	—	58	40	2
4	—	48	50	2
5	—	38	60	2

Основные характеристики компонентов гелеобразных топлив: (1) дисперсионная среда – водные растворы (дистиллированная вода с проводимостью не более 5 мкс/см) ПВС Kuraray Poval[®] 15-99, остаточное содержание ацетила – 0.8 %, вязкость 4 % (DIN 53015) – 13.4 мПа·с, степень гидролиза – 99.2 %, (Kuraray Co., Ltd, Япония); (2) дисперсная фаза индустриальное масло И-40А (ГОСТ 20799-88, Россия): плотность – не более 900 кг/м³ (при 293 К); температура вспышки – не ниже 493 К; температура замерзания – не выше 258 К; кинематическая вязкость – 61–75 сСт (при 313 К); зольность – не более 0.005% масс.; (3) эмульгатор (ПАВ) – Tween[®] 80, полиоксиэтилен (20) сорбитанмоноолеат (Вектон, Россия).

2.2.2. Экспериментальная методика исследования процесса зажигания гелеобразных топлив

Экспериментальное исследование процесса зажигания гелеобразных топлив выполнено с использованием стенда (рис. 2.12). Основными компонентами стенда являются: муфельная печь, координатный механизм, высокоскоростная видеокамера и ноутбук со специализированным ПО.

Зажигание образца гелеобразного топлива происходило в разогретой керамической трубке (длина 500 мм, внутренний диаметр 50 мм) муфельной печи Loiplf50/500-1200. Температура воздуха в печи варьировалась в диапазоне $T_{\text{н}}=873\text{--}1273$ К. Контроль за температурой в печи производился встроенным термоэлектрическим преобразователем типа ПП. Печь прогревалась до заданной температуры в каждой серии из 5–7 экспериментов, которые проводились при идентичных начальных условиях. После ее стабилизации образец топлива массой 10 мг, расположенный на держателе (металлическая проволока диаметром 200 мкм), вводился в полость керамической трубки печи координатным механизмом СПШ20-23017/2000Z (ЗАО «Завод мехатронных изделий», Россия). С помощью цветной высокоскоростной видеокамеры Phantom v411 (4200 кадров за

секунду при максимальном разрешении 1280×800 пикселей; 12 бит глубина; размер пикселя 20 мкм; минимальное время экспозиции 1 мкс; автоматический триггер по изображению) регистрировались процессы, протекающие в течение индукционного периода. Анализ видеозаписей выполнялся с использованием ПО Tema Automotive (Image Systems AB, Швеция).

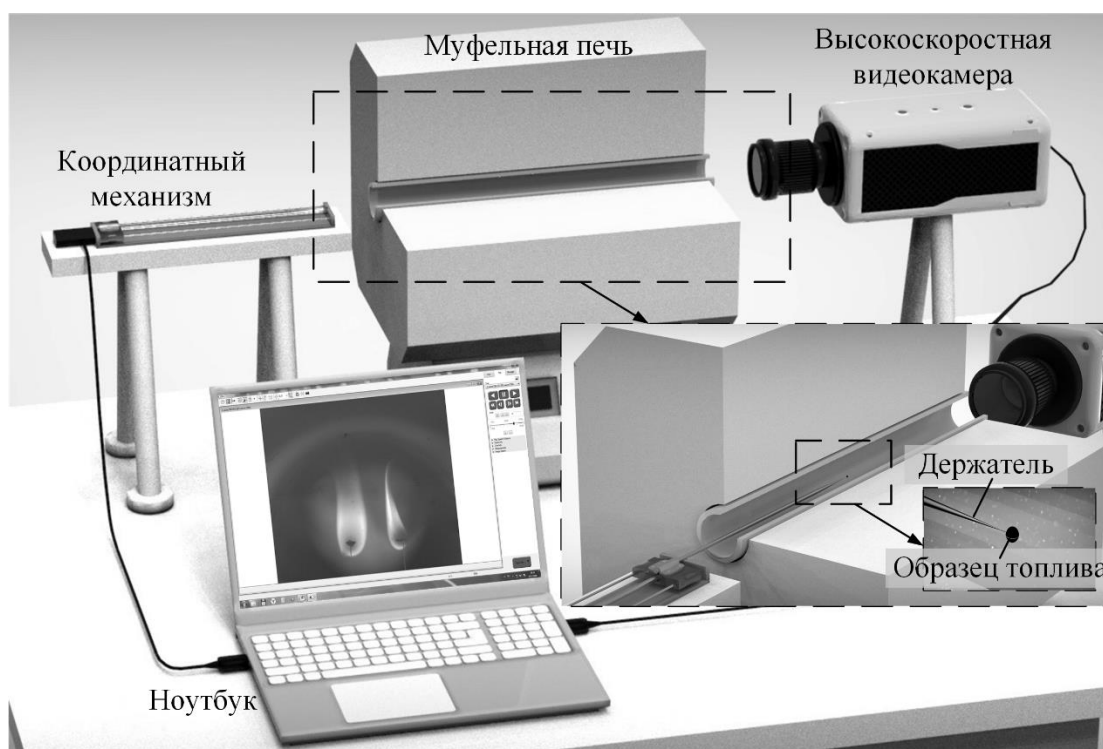


Рисунок 2.12. Экспериментальная установка для исследования процесса зажигания гелеобразных топлив [136]

Для детального анализа закономерностей процессов горения и расчета времени задержки зажигания использовался программно-аппаратный комплекс высокоскоростной видеорегистрации. Значения времени задержки зажигания определялись как разница между двумя событиями. Первое событие соответствовало моменту ввода образца гелеобразного топлива в высокотемпературную среду, когда начинался его прогрев. Второе событие соответствовало газофазному зажиганию топлива. Систематическая погрешность определения времен τ не превышала 3%. Случайные погрешности для серий из 5 экспериментов, выполненных при идентичных

начальных условиях, составляли не более 10% в диапазоне варьирования температур в печи $T_h=873-1273$ К.

2.2.3. Результаты экспериментальных исследований гелеобразных топлив

На рис. 2.13 приведены кадры типичной видеогаммы зажигания и выгорания образцов гелеобразного топлива № 4 (табл. 2.6) с разной начальной температурой (293 и 218 К) в условиях лучистого нагрева при $T_h=1073$ К.

Установлено, что в широком диапазоне варьирования начальной температуры гелеобразного топлива $T_0=188-293$ К в течение индукционного периода протекает идентичная совокупность физико-химических процессов, однако их интенсивность выше для образцов топлива с более высокой начальной температурой, что наглядно иллюстрируют кадры приведенной типичной видеогаммы процесса (рис. 2.13). Время задержки зажигания образца топлива при $T_0=293$ К меньше аналогичной характеристики для образца топлива, изначально охлажденного до температуры $T_0=218$ К. Полученный результат объясняется следующим. При прогреве гелеобразного топлива последовательно реализуются процессы эндотермического фазового превращения (плавления и испарения). Чем ниже начальная температура топлива, тем больше энергии необходимо подвести для его прогрева до температуры плавления ($T_{mlt}=333$ К) согласно выражению $Q=Cm(T_{mlt}-T_0)$. Например, при $T_0=218$ К и $T_0=293$ К значения Q для соответствующих образцов топлива отличаются более чем в 2.8 раза. В таких условиях при идентичных характеристиках источника энергии (температурах разогретого воздуха) возрастают характерные времена протекания стадии прогрева и плавления топлива. Так как длительность этой стадии (около 0.60 с) составляет более половины времени индукционного периода (около 0.86 с) (рис. 2.13), то в таких условиях начальная температура топлива является

значимым фактором, который необходимо учитывать при прогнозировании характеристик зажигания. При последующем прогреве капли расплавленного гелеобразного топлива протекают процессы ее диспергирования, которые обусловлены микро-взрывами из-за многокомпонентного состава [137].

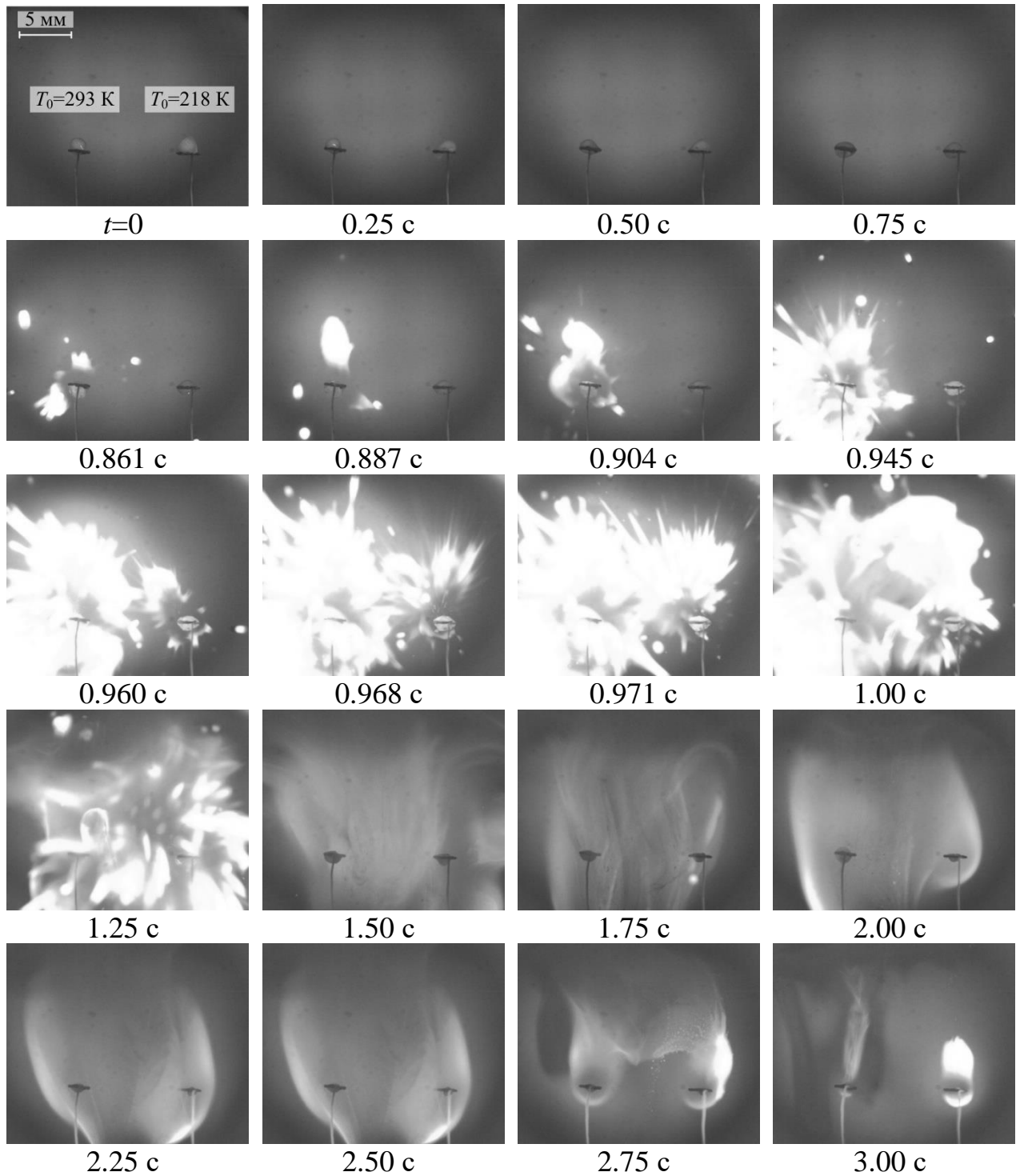


Рисунок 2.13. Кадры видеогаммы зажигания и выгорания образцов гелеобразного топлива № 4 (48% водный раствор ПВС + 50% масло + 2% ПАВ) с разной начальной температурой при $T_h=1073$ К

При плавлении маслonaполненных криогелей компоненты топлива разделяются. На поверхности капли формируется слой из расплавленного загустителя в виде оболочки. Под ней располагается горючая жидкость. Вследствие такой гетерогенной структуры капли при ее последующем прогреве протекают процессы, не характерные для индукционного периода при нагревании капли однокомпонентной горючей жидкости: (1) формирование пузырьков в приповерхностном слое; (2) рост их числа и размеров; (3) схлопывание пузырьков и диспергирование исходной капли с отделением группы капель меньшего размера; (4) выход паров горючей жидкости в среду окислителя через слой загустителя. Кадры, приведенные на рис. 2.13, иллюстрируют описанную выше совокупность процессов. В отличие от жидких [137] или органоводоугольных [138] топлив, при газофазном зажигании которых в условиях лучистого нагрева пламя изначально имеет форму сферы в окрестности капли (зона формирования горючей парогазовой смеси), в момент зажигания капель расплавленных гелеобразных топлив инициирование горения происходит сначала в окрестности малого фрагмента (рис. 2.13, кадр при $t=0.861$ с), отделившегося и удалившегося от поверхности исходной капли на некоторое расстояние в результате микро-взрыва. Температура этих фрагментов при отделении от исходной капли относительно невысока. При их движении в малой окрестности капли процесс испарения жидкости протекает с относительно невысокой скоростью, т.к. температура формирующейся парогазовой смеси в окрестности исходной капли топлива ниже температуры окружающего разогретого воздуха. По мере удаления этих фрагментов от поверхности капли возрастают температура окружающей среды и интенсивность процесса испарения. При достижении предельных условий происходит зажигание паров горючего в окрестности движущегося фрагмента. Далее процесс экзотермического реагирования из этой зоны распространяется по всему объему горючей парогазовой смеси, сформировавшейся в течение

индукционного периода в окрестности капли расплавленного топлива (рис. 2.13), от внешней границы в глубинные слои. Микро-взрывы, сопровождающиеся диспергированием капли, интенсифицируют как процесс зажигания, так и выгорания топлива. В отличие от жидких однокомпонентных топлив [137] выгорание происходит не в малой окрестности капли, а в достаточно большом по размерам объеме (рис. 2.13). Т.к. длительность индукционного периода для образцов топлива с более высокой начальной температурой меньше по сравнению с охлажденными образцами топлива, то и процесс горения в целом протекает интенсивнее до полного выгорания топлива (рис. 2.13). Отличие длительностей стадий выгорания образцов топлива с разными начальными температурами соответствует отличию их времен задержки зажигания.

На рис. 2.14 и 2.15 приведены средние (для серий из 5–7 экспериментов при идентичных начальных условиях) значения времен задержки зажигания и соответствующие аппроксимационные кривые для рассмотренных в данной работе составов гелеобразных топлив при разных значениях начальных температур ($T_0=188–293$ К) топливных образцов в диапазоне варьирования температуры разогретого воздуха в муфельной печи $T_h=873–1273$ К.

Результаты (рис. 2.14, 2.15) хорошо соответствовали полученным нами ранее характеристикам зажигания разных составов гелеобразного топлива, отличающихся как содержанием масла, так и концентрацией водных растворов ПВС, используемых в качестве дисперсионной среды при приготовлении исходных масляных эмульсий. Установлено, что для маслonaполненных криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта минимальная температура окружающей среды, необходимая для устойчивого зажигания образцов топлива (при $T_0=188–233$ К), составляет 873 К. При меньших значениях температуры окружающей среды интенсивность протекающих физико-химических процессов (в первую очередь испарения горючего компонента) при нагревании образцов топлива

недостаточно высока для инициирования горения формирующейся парогазовой смеси в окрестности капли расплавленного топлива. В таких условиях процесс фазового превращения протекает до полного испарения компонентов топлива. Стадия испарения жидких компонентов топлива является лимитирующей для процесса зажигания в целом. Установлено, что если зажигание гелеобразного топлива не произошло в течение определенного промежутка времени, то оно не произойдет и при более длительных временах прогрева, т.к. топливо полностью испарится. Для рассмотренных составов гелеобразного топлива этот промежуток времени составляет не более 10 с. Если в течение этого времени в экспериментах газофазное зажигание не происходило, то интенсивность нагрева соответствующих образцов топлива была недостаточно высока для инициирования горения. Если образец топлива зажигался, то процесс протекал до его полного выгорания (рис. 2.13). На рис. 2.14 и 2.15 приведены характеристики устойчивого зажигания исследованных образцов маслonaполненных криогелей.

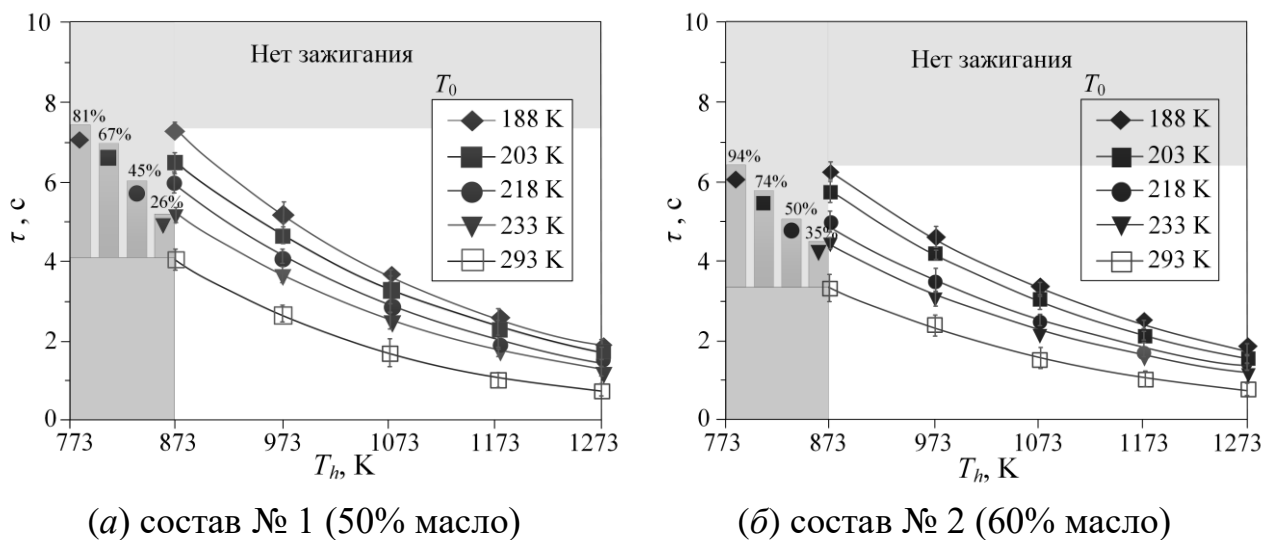
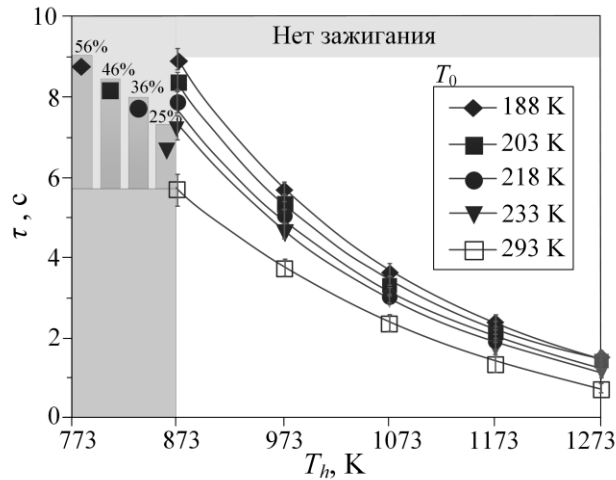


Рисунок 2.14. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива на основе 5%-ного водного раствора ПВС при разных начальных температурах образцов: (а) – состав № 1 (48% водный раствор ПВС + 50% масло + 2% ПАВ); (б) – состав № 2 (38% водный раствор ПВС + 60% масло + 2% ПАВ)

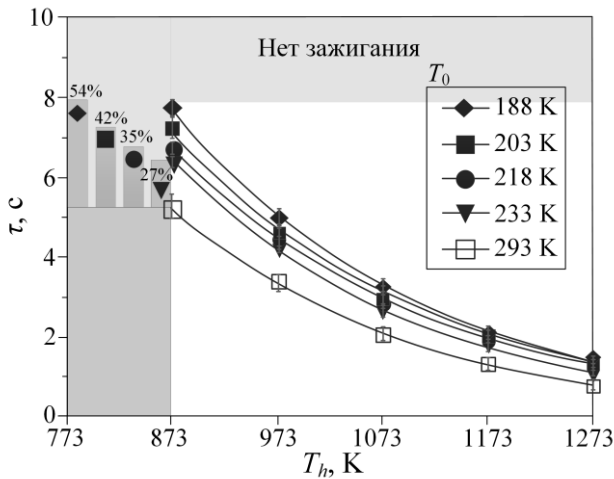
Меньшие времена задержки зажигания τ характерны для топливных составов с большим содержанием масла (рис. 2.14б, 2.15в). Отличие τ для составов маслонаполненных криогелей, содержащих 40 и 60% масла, составляло около 30% (рис. 2.15а, в). При более высоких температурах окружающей среды отличие времен задержки зажигания для разных составов уменьшалось до нескольких процентов, что не превышало случайной погрешности измерения τ в сериях экспериментов при идентичных начальных условиях. Полученный результат позволил сделать вывод, о том, что в условиях интенсивного нагрева образцов разных составов гелеобразного топлива на основе одной и той же горючей жидкости концентрация загустителя не влияет на основную характеристику процесса – время задержки зажигания, значение которой соответствует длительности индукционного периода при зажигании горючей жидкости в исходном состоянии.

Следует отметить, что для составов гелеобразных топлив, приготовленных на основе водных растворов ПВС, характерно отличие времен задержки зажигания при разных концентрациях последнего (рис. 2.14а и 2.15б, 2.14б и 2.15в). Отличие τ для топлив, приготовленных на основе 5 и 10%-ных водных растворов ПВС, не превышало 10%. На основании полученных нами ранее результатов исследования физико-механических характеристик маслонаполненных криогелей сформулирован вывод о том, что упругость и механическая прочность топливных pellets размером 20 мм тем выше, чем больше концентрация ПВС в водном растворе. Это объясняется более плотной упаковкой полимерной матрицы гелеобразного топлива, в ячейках которой расположены мелкодисперсные капли масла. Поэтому при нагревании таких составов требуется больше времени для разрыва связей полимерной матрицы и плавления образца топлива при прочих равных условиях. Вследствие этого время задержки

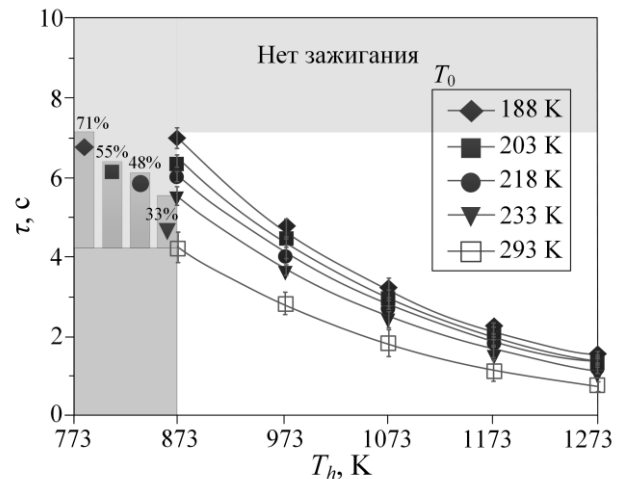
зажигания, значительную часть которого (как было показано выше) составляет стадия прогрева и плавления топлива, несколько возрастает.



(а) состав № 3 (40% масло)



(б) состав № 4 (50% масло)



(в) состав № 5 (60% масло)

Рисунок 2.15. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива на основе 10%-ного водного раствора ПВС при разных начальных температурах образцов: (а) – состав № 3 (58% водный раствор ПВС + 40% масло + 2% ПАВ); (б) – состав № 4 (48% водный раствор ПВС + 50% масло + 2% ПАВ); (в) – состав № 5 (38% водный раствор ПВС + 60% масло + 2% ПАВ)

На рис. 2.14, 2.15 приведены отличия (в виде диаграмм) времен задержки зажигания образцов гелеобразных топлив, охлажденных до температур 188, 203, 218, 233 К, и τ образцов топлива при $T_0=293$ К. Чем ниже начальная температура гелеобразного топлива, тем больше

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

Результаты выполненного исследования качественно хорошо соответствуют результатам экспериментальных исследований [139,140] влияния начальной температуры жидких топлив (сырой нефти, дизельных и бензино-дизельных смесей, n-гептана) на характеристики процессов их зажигания и горения – чем выше начальная температура топлива, тем меньше времена задержки зажигания и тем интенсивнее протекает процесс горения в условиях испарения топлива со свободной поверхности. Однако в отличие от выполненных нами исследований зажигания гелеобразных топлив при $T_0=188–293$ К для жидких топлив рассмотрен только диапазон варьирования их начальной температуры в области положительных значений по шкале Цельсия [139,140]. Сформулирован вывод о том, что объяснение отличия характеристик газофазного зажигания топлив с разными начальными температурами сводится к анализу уменьшения количества энергии, которое необходимо подвести к образцу топлива с более высокой T_0 для его прогрева до температуры фазового превращения (в случае жидких топлив – испарения), при которой интенсифицируется формирование горючей газовой смеси.

Выводы по второй главе

1. Разработаны экспериментальные методики и созданы стенды для изучения характеристик и предельных условий зажигания газовых гидратов за счет нагрева с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена и локального нагрева металлической частицей с применением высокоскоростной видеорегистрации, оптических измерительных тепловых систем. В отличие от известных методик разработанные в настоящем исследовании позволяют изучать закономерности протекания процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования при разных схемах нагрева топлива.

2. Разработана методика приготовления и экспериментальная методика исследования инициирования зажигания гелеобразного топлива с разным компонентным составом с использованием программного обеспечения Tema Automotive. В отличие от известных позволяет исследовать протекание физико-химических процессов зажигания и горения в широком диапазоне варьирования начальной температуры 188–233 К образцов топлива.

3. Разработанные методики и созданные экспериментальные стенды позволили зарегистрировать и определить предельные условия зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив: минимальную температуру, необходимую для начала горения топлива и времена задержки зажигания при схемах с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена, локального нагрева металлической частицей для газовых гидратов и при радиационном нагреве для гелеобразного топлива. Минимальная температура зажигания газовых гидратов (при диаметре частиц гидрата 1 мм и толщине слоя порошка 15 мм) при кондуктивном нагреве составляет 903 К, при радиационном нагреве – 943 К, при локальном нагреве металлической частицей – 1373 К. Минимальная температура зажигания гелеобразного топлива при нагреве в муфельной печи составляет 873 К.

4. Установлено, что при разных начальных температурах гелеобразного топлива в течение индукционного периода протекает неменяющаяся совокупность взаимосвязанных физико-химических процессов, отличающаяся от аналогичных процессов, протекающих при зажигании однокомпонентных жидких топлив, тем, что в момент зажигания каплей расплавленных гелеобразных топлив инициирование горения происходит сначала в окрестности малого фрагмента, отделяющегося и удаляющегося в результате микровзрыва от поверхности исходной капли на некоторое расстояние. При достижении предельных условий происходит зажигание паров горючего в окрестности этого движущегося фрагмента. Далее процесс экзотермического реагирования распространяется по всему объему горючей парогазовой смеси, сформировавшейся в течение индукционного периода в окрестности капли расплавленного топлива. Микровзрывы, сопровождающиеся диспергированием капли, интенсифицируют как зажигание, так и выгорание топлива, которое протекает в достаточно большом по размерам объеме в окрестности капли. Процессы зажигания газового гидрата включают явно выраженные стадии плавления частиц, испарения, формирования высокотемпературной парогазовой смеси, газофазного зажигания и последующего выгорания.

5. Изученные экспериментально закономерности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования позволили сформулировать физическую и математическую модель зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАЖИГАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ГЕЛЕОБРАЗНОГО ТОПЛИВА ПРИ ИХ НАЧАЛЬНЫХ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

3.1. Газовые гидраты

3.1.1. Зажигание при доминировании кондуктивного теплового потока на поверхности образца топлива

При формулировании постановки задачи считалось, что на поверхность разогретого до высоких температур металлического цилиндра помещался газовый гидрат в виде порошка (рис. 3.1), температура которого близка к криогенной. Топливо содержит окислитель и горючее. Объемные доли горючего (φ) в конденсированном веществе известны. За счет энергии цилиндра приповерхностный слой топлива прогревался. Учитывались кондуктивный, конвективный и лучистый механизмы теплообмена. Интенсифицировались процессы плавления топлива, находящегося в начальный момент времени при криогенных температурах в твердом агрегатном состоянии. При достижении условий парообразования происходило испарение газового гидрата. Пары горючего поступали в область, заполненную инертным газом. В малой окрестности частицы формировалась парогазовая смесь, содержащая горючее и инертный газ. При достижении достаточных для воспламенения температур и концентраций компонентов смеси происходило зажигание. Временной интервал с момента выпадения газового гидрата на поверхность цилиндра до выполнения условий зажигания представлял время задержки зажигания τ . При моделировании в качестве источника нагрева принят металлический цилиндр малых размеров (R_p и Z_p).

Комбинированные критерии зажигания, используемые при постановке задачи теплопереноса (рис. 3.1), принимались согласно представлениям современной теории зажигания конденсированных веществ [129]: (1) энергия, выделяемая в результате химической реакции окисления горючего,

больше теплоты, передаваемой от разогретой частицы топливу и формирующейся парогазовой смеси; (2) температура смеси газообразных компонентов горючего в зоне реакции окисления превышает начальную температуру источника нагрева. Основные входные параметры при выполнении численного моделирования процесса зажигания топлива приведены в таблице 3.1. Значения соответствующих констант выбирались исходя из соответствия экспериментальным данным. На практике значения исходных параметров для процессов зажигания газовых гидратов меняются в широких диапазонах.

Таблица 3.1. Значения исходных параметров, использованные при математическом моделировании процессов прогрева, испарения, зажигания образца топлива – газового гидрата

Константа	Обозначение	Значение	Единицы измерения
Энергия активации реакции окисления паров горючего	E_a	$145 \cdot 10^3$	Дж/моль
Предэкспоненциальный множитель реакции окисления паров горючего	k_0	$7.4 \cdot 10^8$	c^{-1}
Тепловой эффект реакции окисления	Q_r	$14.644 \cdot 10^6$	Дж/кг
Теплота испарения воды	Q_{evap}	$2.2 \cdot 10^6$	Дж/кг
Теплота диссоциации гидрата	Q_{gidr}	108	кДж/кг
Массовая скорость диссоциации гидрата	w_{gidr}	0.01	кг/(м ² ·с)
Теплота плавления льда	Q_{melt}	$3.4 \cdot 10^5$	Дж/кг
Массовая скорость плавления льда	W_{melt}	0.01	кг/(м ² ·с)

Одной из основных задач при моделировании процессов зажигания и горения газовых гидратов являлось варьирование параметров процессов в

диапазонах, не реализуемых в эксперименте, т.е. существенно шире для соответствия группе топливных приложений [141,142].

Область решения задачи теплопереноса при кондуктивном нагреве показана на рис. 3.1.

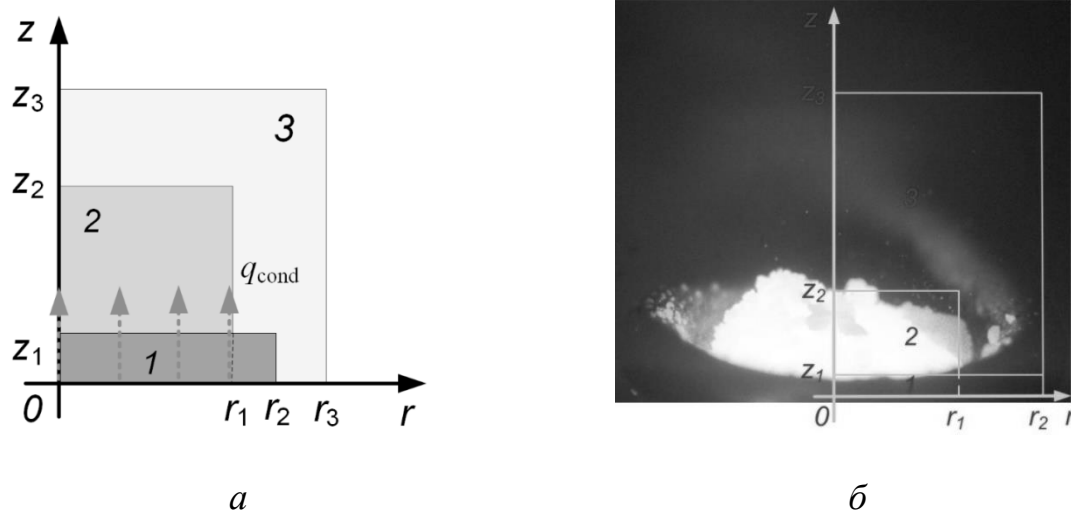


Рисунок 3.1. Область решения задачи теплопереноса при кондуктивном нагреве (а) в соответствии с условиями эксперимента (б): 1 – нагревающая поверхность; 2 – газовый гидрат; 3 – воздух

Для описания совокупности взаимосвязанных процессов теплопереноса в условиях химического реагирования, экзотермических и эндотермических фазовых переходов при $0 < \tau < \tau_d$ использовалась система нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных [143]:

для парогазовой смеси ($r_1 < r < r_L$, $z_1 < z < z_2$; $0 < r < r_L$, $z_2 < z < z_L$):

уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \omega; \quad (3.1)$$

уравнение движения парогазовой смеси:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + u \frac{\partial \omega}{\partial r} + w \frac{\partial \omega}{\partial z} = \nu_a \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right] + \beta g \frac{\partial T_a}{\partial z}; \quad (3.2)$$

уравнение энергии для парогазовой смеси:

$$\frac{\partial T_a}{\partial \tau} + u \frac{\partial T_a}{\partial r} + w \frac{\partial T_a}{\partial z} = a_a \left[\frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_a}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} \right] + \frac{Q_o W_o}{\rho_1 C_1}; \quad (3.3)$$

уравнение диффузии паров горючего:

$$\frac{\partial C_f}{\partial \tau} + u \frac{\partial C_f}{\partial r} + w \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{12} \left[\frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_f}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right] - \frac{W_o}{\rho_{12}}; \quad (3.4)$$

уравнение баланса для парогазовой смеси:

$$C_f + C_g = 1; \quad (3.5)$$

уравнение теплопроводности для топлива ($0 < r < r_L$, $0 < z < z_1$):

$$\frac{\partial T_h}{\partial \tau} = a_h \left[\frac{\partial^2 T_h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_h}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_h}{\partial z^2} \right] - \frac{W_{\text{melt}} Q_{\text{melt}}}{z_L \rho_h C_h}. \quad (3.6)$$

Начальные условия: $T = T_h$ при $0 < r < r_2$, $0 < z < z_1$; $T = T_f$ при $0 < r < r_1$, $z_1 < z < z_2$;
 $T = T_a$, $C_f = 0$, $\psi = 0$, $\omega = 0$ при $0 < r < r_1$, $z_2 < z < z_L$, $r_1 < r < r_L$, $z_1 < z < z_L$, $r_2 < r < r_L$, $0 < z < z_1$.

Граничные условия:

$$r=0, r=r_L, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial T_h}{\partial r} = 0; \quad r = r_2, 0 < z < z_1 \quad -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial r} = -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r}; \quad \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \quad (3.7)$$

$$r = r_L, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad (3.8)$$

$$r = 0, z_1 < z < z_2, \quad \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0;$$

$$r=r_1, z_1 < z < z_2, \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{\text{ef}} W_{\text{ef}} - Q_{\text{eo}} W_{\text{eo}} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{\text{ef}}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{\text{ef}}}{\rho_{12}}; \quad (3.9)$$

$$r=r_L, z_1 < z < z_2 \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$r=0, z_2 < z < z_L, \frac{\partial T_a}{\partial r} = 0; \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad (3.10)$$

$$r=r_L, z_2 < z < z_L, \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$z=0, 0 < r < r_2, \frac{\partial T_h}{\partial z} = 0; z=0, r_2 < r < r_L, \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.11)$$

$$z=z_1, 0 < r < r_1 - \lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \quad (3.12)$$

$$z=z_1, r_1 < r < r_2, -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial z} = -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z}; \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.13)$$

$$z=z_2, 0 < r < r_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.14)$$

$$z=z_L, 0 < r < r_L, \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0. \quad (3.15)$$

Теплофизические характеристики топлива рассчитывались с использованием следующих выражений:

$$\lambda_f = (1 - \varphi)\lambda_f + \varphi\lambda_a; \quad (3.16)$$

$$C_f = (1 - \varphi)C_f + \varphi C_a; \quad (3.17)$$

$$\rho_f = (1 - \varphi)\rho_f + \varphi\rho_a. \quad (3.18)$$

Массовая скорость испарения горючего рассчитывалась по формуле:

$$W_{ef} = \frac{\varphi A (P_e^n - P_e)}{\sqrt{2\pi R T_s / M_{12}}}, \quad (3.19)$$

Массовая скорость плавления топлива рассчитывалась по формуле:

$$W_{melt} = V_{melt} \rho_f. \quad (3.20)$$

Плотность теплового потока, отводимого от источника нагрева за счет кондуктивного теплообмена, рассчитывалась по формуле [144]:

$$q_{\text{cond}} = \lambda_f (T_h - T_{fs}) / R_f. \quad (3.21)$$

Для решения приведенной системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных (3.1)–(3.6) с соответствующими начальными и граничными условиями применен метод конечных разностей. Локально-одномерный метод и метод переменных направлений использованы для решения разностных аналогов дифференциальных уравнений (3.1)–(3.6) по схеме, разработанной для решения задач сопряженной естественной и смешанной конвекции. Метод итераций применен для решения одномерных нелинейных уравнений. Система одномерных разностных уравнений решена методом прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы. Для повышения точности решения устанавливалось не менее 200 узлов разностной сетки по каждой из координат, и использовался шаг по времени 10^{-3} с.

На рис. 3.2 видно, что экспериментальная кривая расположена выше полученной при выполнении численного моделирования. Это связано с определенной временной задержкой вследствие протекания самоконсервации. Скорость прогрева должна с ростом температуры квазилинейно возрастать. На рис. 3.2 параметр $A = (t(z_{\text{exp}}) - t(z_{\text{est}})) / t(z_{\text{est}})$ имеет существенно нелинейную зависимость от температуры. При температуре $T_h = 973$ К установлен экстремум. Данная нелинейность связана с самоконсервацией. При более низких температурах газового гидрата самоконсервация проявляется более сильно, что приводит к закрытию пор и резкому уменьшению концентрации метана и пропана (концентрация топлива ниже критического значения для инициирования горения). С ростом температуры увеличивается тепловой поток, подводимый к топливу. При

переходе температуры поверхности образца в область выше 541–543 К возникает плавучесть льда и открытые поры, через которые выходит газ.

При анализе рис. 3.2 сформулирован вывод о том, что в диапазоне температуры выше 900 К экспериментальные и теоретические значения времени задержки зажигания отличаются несущественно. Возможно использование любого из предложенных подходов для прогнозирования характеристик зажигания гидратов. Однако при высоких температурах в экспериментах регистрировались эффекты отскока частиц порошка гидрата от поверхности стержня. В итоге формируется небольшая паровая зона между частицами и стержнем. Ее моделирование представляет достаточно сложный процесс. Он представляет интерес с точки зрения детального описания физики исследованных процессов, но существенно времена задержки не меняются. Поэтому правомерно использование предложенной в настоящей диссертации математической модели.

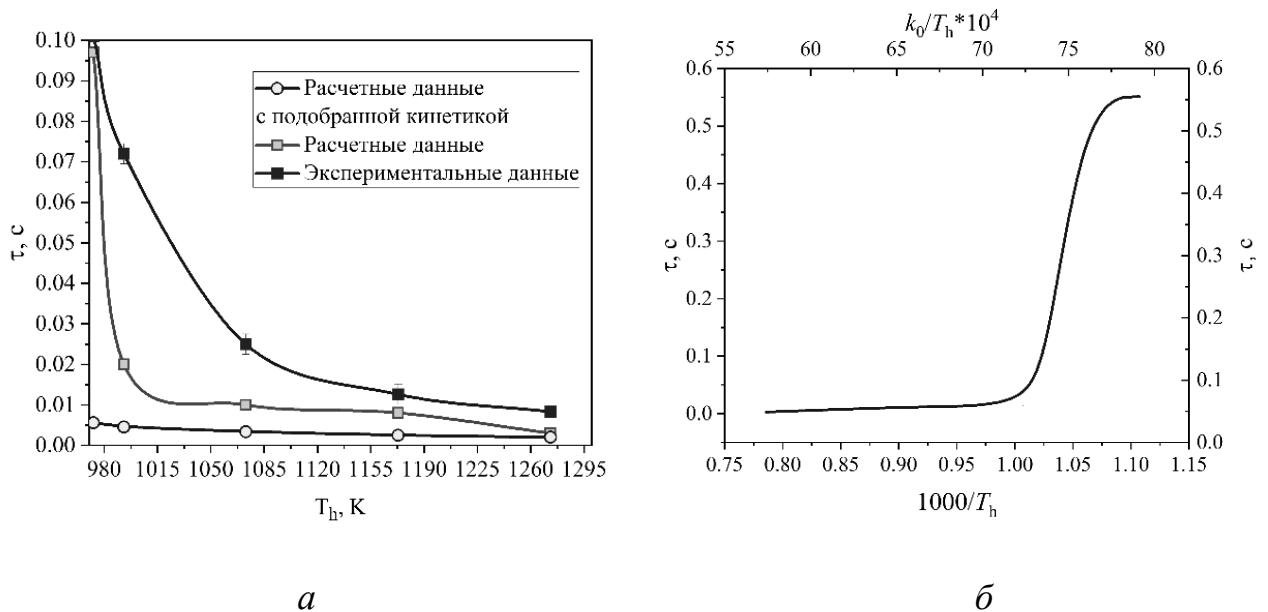


Рисунок 3.2. Экспериментальные и теоретические зависимости времени задержки зажигания от температуры поверхности металлического цилиндра (ее значения меняются в одинаковых диапазонах), на которой находится газовый гидрат (а); (б) – зависимости времени задержки от k_0/T_h и $1000/T_h$

Рис. 3.3 демонстрирует, что скорость выделения метана является основным лимитирующим фактором. Скорость прогрева образца и время задержки должны уменьшаться с ростом температуры поверхности стенки. Однако, постоянство τ при $T_h > 1373$ К говорит о том, что скорость диссоциации двойного гидрата достигает постоянного значения при указанном диапазоне температур. Сформулирована гипотеза о причинах наличия плато на рис. 3.3. Для времени $\tau < 0.01$ с поверхностная оболочка льда попадает в температурную область отжига. Данный режим регулируется скоростью прогрева (тепловым потоком). При превышении данного интервала оболочка льда переходит в область пластичности. Однако, необходимо некоторое время для развития дислокаций и потере прочности прогрева порошка и попадания температуры в область вне отжига. В этом режиме, вероятно, лимитирующим фактором будет скорость роста дислокаций прогрева образца в слое до достижения температуры текучести льда.

На рисунке 3.4 показано температурное поле при зажигании газового гидрата в условиях доминирования кондуктивного теплового потока на поверхность образца топлива. Показано, что зона зажигания расположена на различном удалении относительно поверхности образца гидрата. Это обусловлено тем, что на скорость реакции окисления существенное влияние оказывает не только температура, но и концентрации паров. При кондуктивном нагреве практически весь объем вдуваемых паров горючего скапливается в малой окрестности поверхности образца топлива и нагретой стенки.

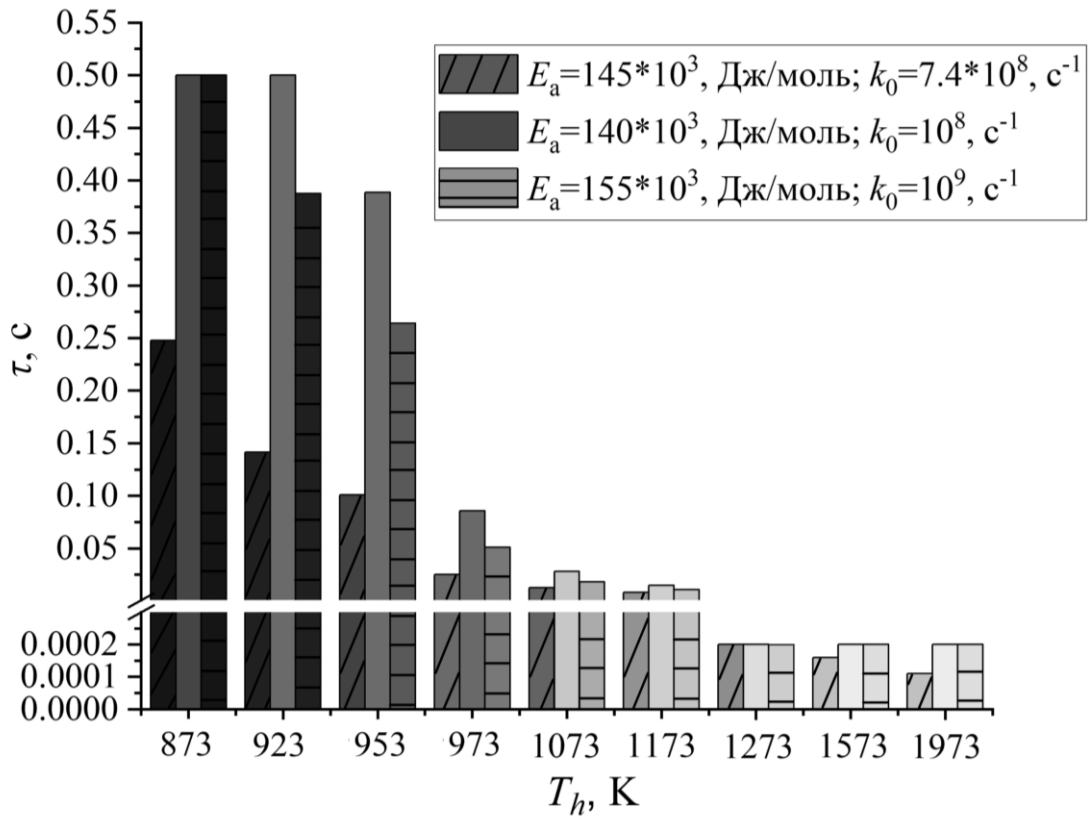


Рисунок 3.3. Теоретические значения времени задержки зажигания газового гидрата при варьировании температуры в широком диапазоне

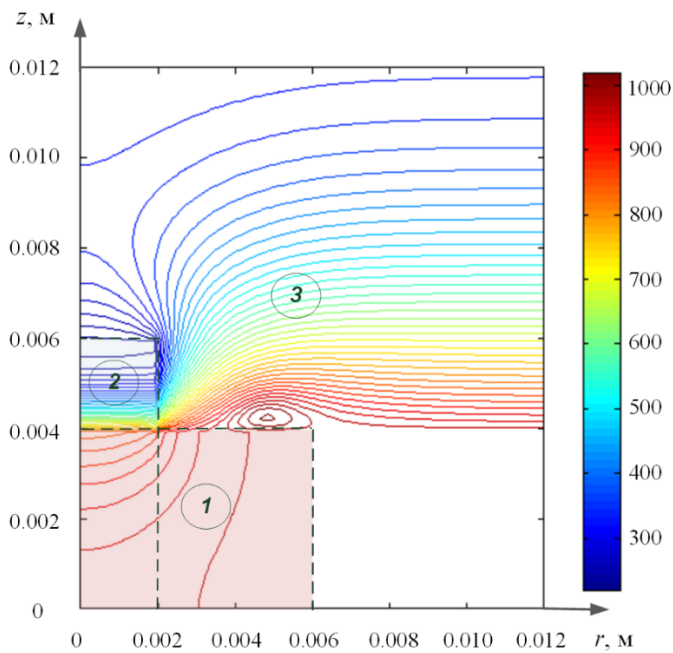


Рисунок 3.4. Температурное поле при кондуктивном нагреве: 1 – подложка; 2 – газовый гидрат; 3 – воздух

При анализе результатов математического моделирования в широком диапазоне температуры нагретой поверхности целесообразно отметить, что практически неменяющиеся времена задержки зажигания при $T_h > 1273$ К также иллюстрируют определяющее влияние процессов теплопереноса по сравнению с химическим реагированием при иницировании горения образца топлива. При $T_h > 1373$ К скорости химического реагирования чрезвычайно высокие. Основная составляющая времени задержки зажигания – инерционный прогрев топлива с испарением и формированием горючей смеси. При анализе температурных полей установлено, что чем выше температура нагрева, тем выше скорости прогрева и испарения топлива. Но ускорение этих процессов приводит к росту концентрации паров горючего в окрестности нагретой поверхности. Это приводит к тому, что между топливом и поверхностью формируется паровая буферная зона. Приповерхностный слой топлива насыщен относительно холодными парами. Эти процессы приводят к некоторому снижению температуры поверхности топлива. Таким образом, происходит стабилизация этой температуры в процессе прогрева и испарения всех слоев топлива. Чем выше температура нагретой поверхности, тем быстрее стабилизируется температура в приповерхностном слое топлива. Так как теплота парообразования воды достаточно высокая, то интенсификация процесса испарения приводит к росту задействованной теплоты на этот процесс. Как следствие, повышение более 1273 К температуры поверхности нагревателя нецелесообразно.

С ростом энергии активации скорость горения значительно уменьшается, что приводит к снижению потока (массового прихода) метана и к уменьшению скорости горения. В результате, скорость прогрева частицы газового гидрата уменьшится, а время задержки возрастёт, что хорошо видно из рис. 3.5. Рост энергии активации физически характеризует большой энергетический барьер, который необходимо преодолеть для интенсификации химического реагирования. Так как в исследуемой системе протекают

процессы испарения и химического реагирования, то повышение энергии активации приводит к существенно нелинейному увеличению времени задержки зажигания.

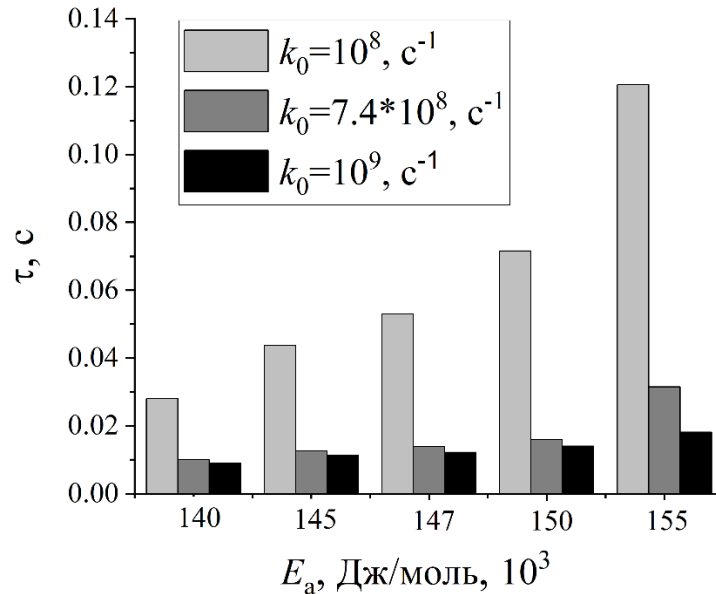


Рисунок 3.5. Времена задержки зажигания газового гидрата для разных значений энергии активации реакции окисления паров горючего, $T_h = 1073 \text{ К}$

Следует отметить, что в процессе распада газового гидрата зарегистрированы две области, для которых энергия активации существенно различается [145]: область положительных температур (высокая энергия активации, так как необходимо затратить энергию на плавление льда) и температурная область отжига (отрицательные температуры) с более быстрой кинетикой распада и с меньшей энергией активации. Первая область при горении располагается вблизи верхней поверхности порошка, вторая удалена вглубь слоя. С ростом времени прогрева доля второй области уменьшается. Однако, явление самоконсервации обладает более сильным эффектом, так как из-за него существенно изменяются условия равновесия. Это приведёт к тому, что для области отжига энергия активации не упадёт, а наоборот существенно возрастет из-за резкого уменьшения скорости распада. Таким образом, на первый взгляд возникает парадоксальная картина: высокая

энергия активации и высокое время задержки будут соответствовать высокому отклонению системы от состояния равновесия, а расчёт при этом (без учёта самоконсервации) будет давать, наоборот очень низкое время задержки. Для исключения данного противоречия необходимо осуществлять прочностной расчёт оболочки льда, который повышает предел прочности и существенно изменяет условия равновесия газового гидрата.

С увеличением значения предэкспоненциального множителя повышается скорость реакции. Физическая интерпретация данного влияния связана с интенсификацией диффузии газа (рост скорости перемешивания топлива и окислителя при диффузионном горении). Крупные вихри усиливают теплообмен. Визуализация показывает, что боковые границы пламени крайне неустойчивы и подвергаются воздействию крупных вихрей, которые искажают линии тока свободно-конвективного течения смеси газа. Экспериментальные данные показывают, что с ростом скорости U_0 возрастает j , достигает экстремума и далее падает. Подобная зависимость выше объяснялась ростом диффузии (повышением скорости перемешивания компонентов смеси) при возрастании U_0 . Интенсивность вращения вихрей повышается с ростом U_0 . Дальнейшее падение j (падение температуры горения) вероятно связано с уменьшением размеров крупных вихрей. Как следствие, характерны неустойчивость вихрей и их дробление на более мелкие вихри. Падение же скорости диффузии приведёт к более сильному нарушению стехиометрического соотношения. Кроме этого, другая причина связана с влиянием теплообмена и диффузии на внутреннюю кинетику распада. При высоком тепловом потоке в процессе горения, а также при большой толщине слоя порошка предэкспоненциальный множитель становится сильно зависимым от теплового потока [145]. Наличие же плато на рис. 3.6 говорит о том, что при уменьшении толщины слоя и при увеличении теплового потока, существует предельно высокая скорость диссоциации (критическое значение). Выше этого значения скорость распада

и задержка времени зажиганию становятся постоянными, так как внутренняя кинетика обладает преобладающим сопротивлением и регулирует кинетику диссоциации. При значениях скорости распада намного ниже этого критического значения, кинетика распада и время задержки зажигания не зависят от внутренней кинетики, и тепловое сопротивление становится определяющим. В этом случае корректность расчёта зависит от правильного расчёта теплообмена, как в слое порошка, так и в газовом слое смешения. Данный вывод очень важен. Специалисты в данной области часто пренебрегают ролью внутренней кинетики. При этом не учитывается соотношение сопротивлений (кинетика, теплообмен, диффузия) и не оценивается соотношение скорости распада с характерным критическим значением.

Выше анализировалась задержка инициирования процесса горения при условии, что в газовом слое смешения обеспечивались условия, необходимые для инициирования горения. Рассмотрим случай, когда начальная температура поверхности металлического цилиндра равна 20 °С. Порошок газового гидрата с температурой жидкого азота помещается на поверхность цилиндра. На поверхности порошка организуется вынужденное течение воздуха с постоянной скоростью. Для разных экспериментов скорость воздуха U_0 изменяется в интервале значений 0-3 м/с. Очевидно, что горение возникнет не сразу, а после того, как для газового гидрата температура станет выше равновесной температуры при внешнем атмосферном давлении 1 бар. Указанное время задержки t_1 зависит от интенсивности теплообмена между металлической стенкой и порошком, а также между порошком и газовой средой. Исходя из уравнений теплообмена [146], получены уравнения 3.22, 3.23, связывающее время t со скоростью движения U_0 .

$$t \approx 1/J_{dis} \sim (\Delta T)^{-0.58}(U_0)^{-0.29}(L)^{-0.08} \quad (3.22),$$

$$t \sim k/(U_0)^{0.29} \quad (3.23)$$

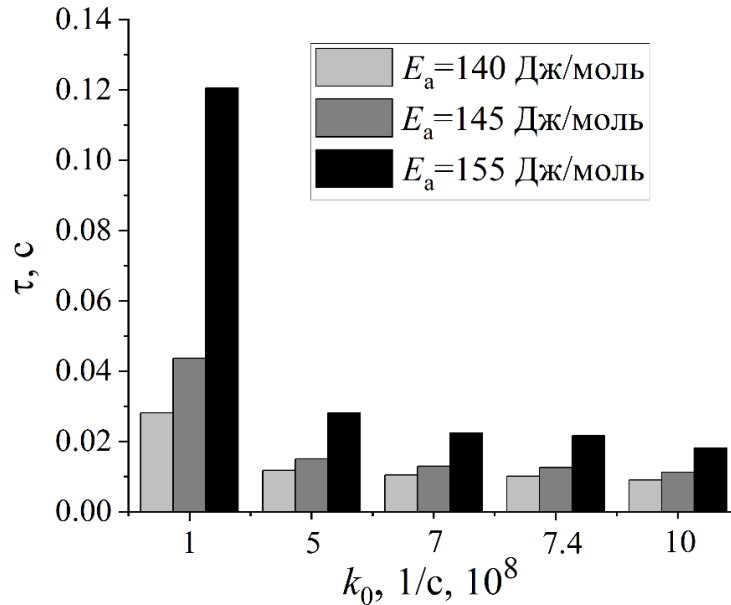


Рисунок 3.6. Времена задержки зажигания газового гидрата для разных значений предэкспоненциального множителя реакции окисления паров горючего, $T_h = 1073$ К

Рисунок 3.7 демонстрирует экспериментальные и расчётные данные по влиянию скорости движения воздуха U_0 на время t . Кривая 2 получена в соответствии с выражением 3.23 ($k = 115$). Как видно из рис. 3.7, с ростом U_0 , время t_1 уменьшается. Таким образом, организация вынужденного потока газа способствует более быстрому достижению термодинамического равновесия и уменьшению периода времени для возникновения горения.

Проведенные эксперименты и математическое моделирование показали, что механизм инициирования горения порошка газового гидрата на нагретой поверхности сохраняется в широком диапазоне температуры. Однако интегральные характеристики процесса инициирования горения варьируются в широких диапазонах вследствие влияния группы рассмотренных выше факторов. Разработанная модель теплопереноса позволяет воспроизвести разные условия теплообмена топлива с греющей средой за счет варьирования типа граничных условий. Это является одним из

ключевых преимуществ при анализе потенциальных условий инициирования перспективного топлива – газового гидрата.

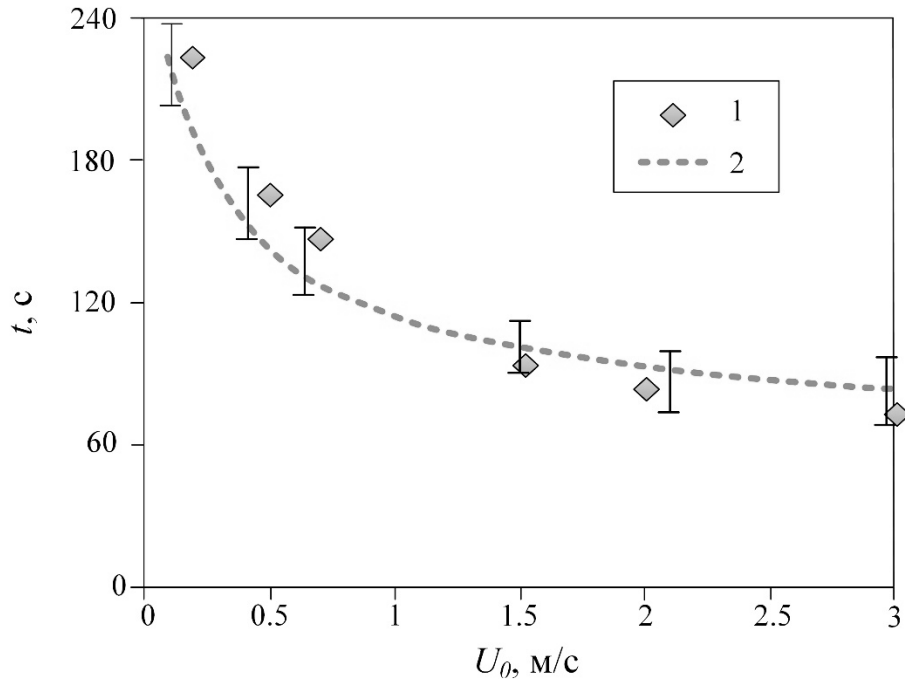


Рисунок 3.7. Зависимости t (время начала горения газового гидрата) от скорости U_0 : 1 – эксперимент, 2 – расчет по формуле (3.23)

3.1.2. Зажигание при доминировании радиационного теплового потока на поверхность образца топлива

При формулировании постановки задачи с доминированием радиационного теплового потока на поверхности образца топлива считалось, что газовый гидрат в виде порошка с помощью держателя вводился в муфельную печь, предварительно нагретую до 973–1273 К. Объемные доли горючего (φ) в конденсированном веществе известны. Когда порошок нагревается (в основном за счет лучистого подвода тепла), температура его поверхности достигает точки плавления топлива. Образуется фронт плавления с границей, движущейся внутрь порошка. При достижении условий парообразования происходит испарение газового гидрата. В малой окрестности частицы порошка формируется парогазовая смесь, содержащая

горючее и инертный газ. При достижении достаточных для воспламенения температур и концентраций компонентов смеси происходит зажигание.

Критерии зажигания, используемые при постановке задачи теплопереноса (рис. 3.8), принимались согласно представлениям современной теории зажигания конденсированных веществ: (i) энергия, выделяемая в результате химической реакции окисления горючего, больше теплоты, передаваемой от разогретого воздуха в печи топливу и формирующейся парогазовой смеси; (ii) температура смеси газообразных компонентов горючего в зоне реакции окисления превышает начальную температуру источника нагрева.

Область решения задачи теплопереноса при радиационном нагреве показана на рис. 3.8.

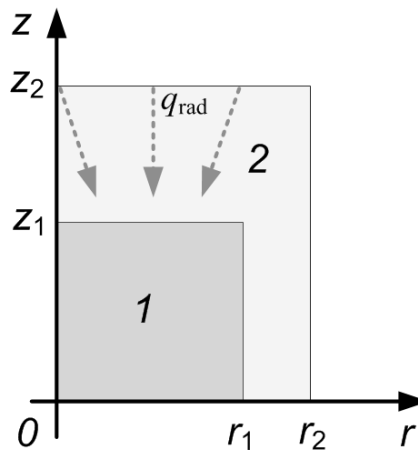


Рисунок 3.8. Схема области решения задачи теплопереноса при радиационном нагреве образца топлива: 1 – газовый гидрат; 2 – воздух

Для описания комплекса взаимосвязанных процессов теплопереноса в условиях химического реагирования, экзотермических и эндотермических фазовых переходов при $0 < \tau < \tau_d$ использовалась система нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных приведенная в п. 3.1.1.

Начальные условия: $T = T_f$ при $0 < r < r_1$, $0 < z < z_1$; $T = T_a$, $C_f = 0$, $\psi = 0$, $\omega = 0$ при $0 < r < r_1$, $z_1 < z < z_2$, $r_1 < r < r_L$, $z_1 < z < z_2$.

Граничные условия:

$$r=0, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0, \quad (3.24)$$

$$r=r_1, 0 < z < z_1 \quad -\lambda_2 \frac{\partial T_a}{\partial r} - q_r - Q_{eo} W_{eo} - Q_{ef} W_{ef} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}, \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.25)$$

$$r=0, r=r_L, z_1 < z < z_L \quad \frac{\partial T_a}{\partial r} = 0, \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; r=r_L, 0 < z < z_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} = q_r; \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad (3.26)$$

$$z=0, 0 < r < r_1 \quad \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, \quad (3.27)$$

$$z=0, r_1 < r < r_L \quad \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0, \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.28)$$

$$z=z_1, 0 < r < r_1 \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - q_r - Q_{eo} W_{eo} - Q_{ef} W_{ef} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}, \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.29)$$

$$z=z_L, 0 < r < r_L \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = q_r; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0. \quad (3.30)$$

Теплофизические характеристики топлива рассчитывались с использованием следующих выражений:

$$\lambda_f = (1 - \varphi)\lambda_f + \varphi\lambda_a, \quad (3.31)$$

$$C_f = (1 - \varphi)C_f + \varphi C_a, \quad (3.32)$$

$$\rho_f = (1 - \varphi)\rho_f + \varphi\rho_a. \quad (3.33)$$

Плотность теплового потока, отводимого от источника нагрева за счет лучистого теплообмена, рассчитывалась по формуле [144]:

$$q_{\text{rad}} = \sigma \varepsilon_f (T_a^4 - T_{fs}^4) + \sigma \varepsilon_a T_a^4. \quad (3.34)$$

На рисунке 3.9 представлены температурное поле (рис. 3.9а) и поле концентраций горючих газов (рис. 3.9б) в области решения при зажигании образца топлива в условиях радиационного нагрева. На рис. 3.9б показано, что высокая концентрация паров горючего достигается вблизи источника нагрева (муфельной печи). Показано, что зона зажигания расположена на различном удалении относительно поверхности образца гидрата. Это обусловлено тем, что на скорость реакции окисления существенное влияние оказывает не только температура, но и концентрации паров. На рис. 3.9б видно, что высокая концентрация паров горючего достигается вблизи источника нагрева (муфельной печи). При радиационном нагреве температура, до которой прогревается образец, ниже, если сравнивать одинаковые моменты времени при трех схемах нагрева. Но так как зажигание гидратов реализуется в газовой фазе, то важнейшую роль играют соотношения концентраций горючего и окислителя вблизи излучающей поверхности. Скорость окисления экспоненциально зависит от температуры и по степенному закону от концентрации паров горючего и окислителя. Как следствие, в случае радиационного нагрева зажигание происходило не вблизи поверхности образца топлива, а в малой окрестности, излучающей нагретой твердой стенки. С учетом этих результатов обеспечивается управление положением зоны зажигания гидратов в газовой фазе относительно источника нагрева.

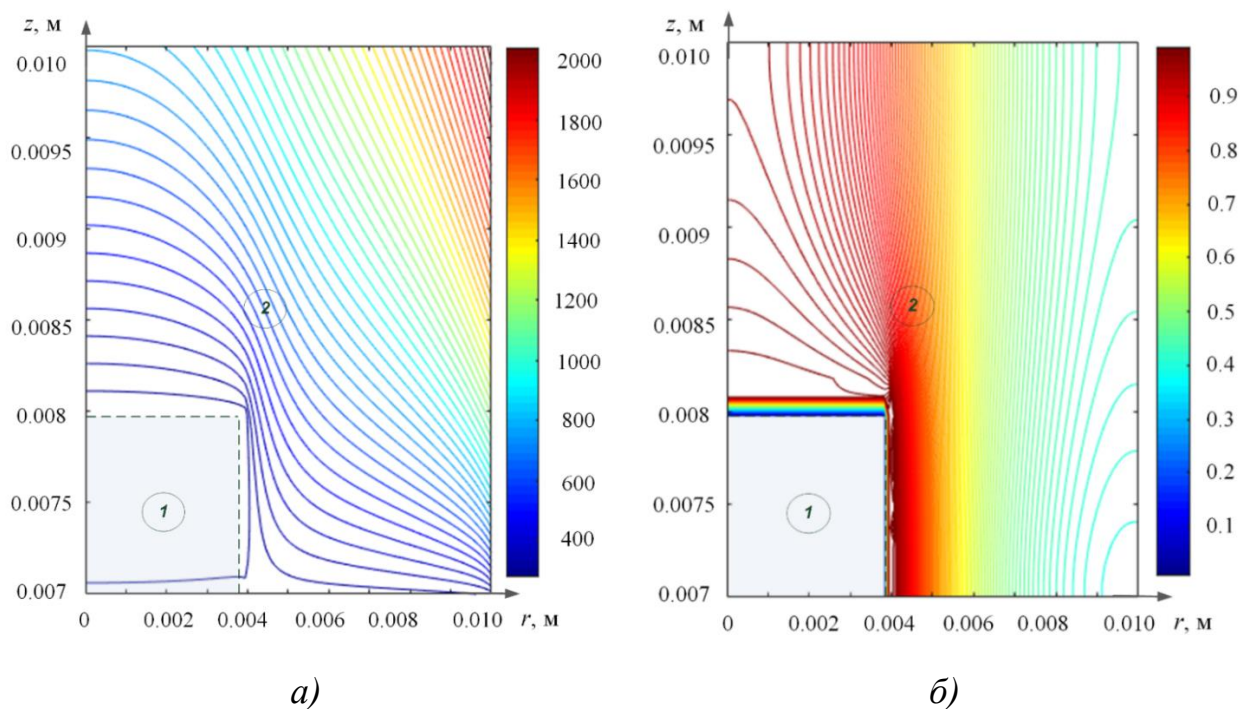


Рисунок 3.9. *а)* температурное поле при радиационном нагреве; *б)* поле концентраций горючих газов: 1 – газовый гидрат; 2 – воздух

На рис. 3.10 представлена область устойчивого зажигания газового гидрата в координатах «время задержки зажигания – температура окружающей среды» в условиях радиационного нагрева при разных степенях черноты. Граница области соответствуют предельному значению характеристики (температура источника нагрева), при которой в рассматриваемой системе происходит зажигание гидрата.

Определено, что для газового гидрата минимальная температура окружающей среды, необходимая для зажигания, составляет около 973 К. Полученный результат обусловлен влиянием группы следующих факторов. В условиях нагрева при низких температурах окружающей среды ($T_h < 973$ К) интенсивность протекающих физико-химических процессов (в первую очередь выделение метана) недостаточно высока для инициирования горения формирующейся газовой смеси в окрестности расплавленного топлива. В таких условиях процесс протекает до полного испарения компонентов

топлива. Для рассмотренного газового гидрата времена задержки зажигания составляют не более 0.1 с.

При радиационном нагреве происходило значительное снижение времени задержки зажигания газовых гидратов – от 0.017 до 0.002 с (почти на 30 %) при повышении степени черноты в диапазоне 0.85–0.99, что соответствует типичным материалам стенок муфельной печи (рис. 3.10).

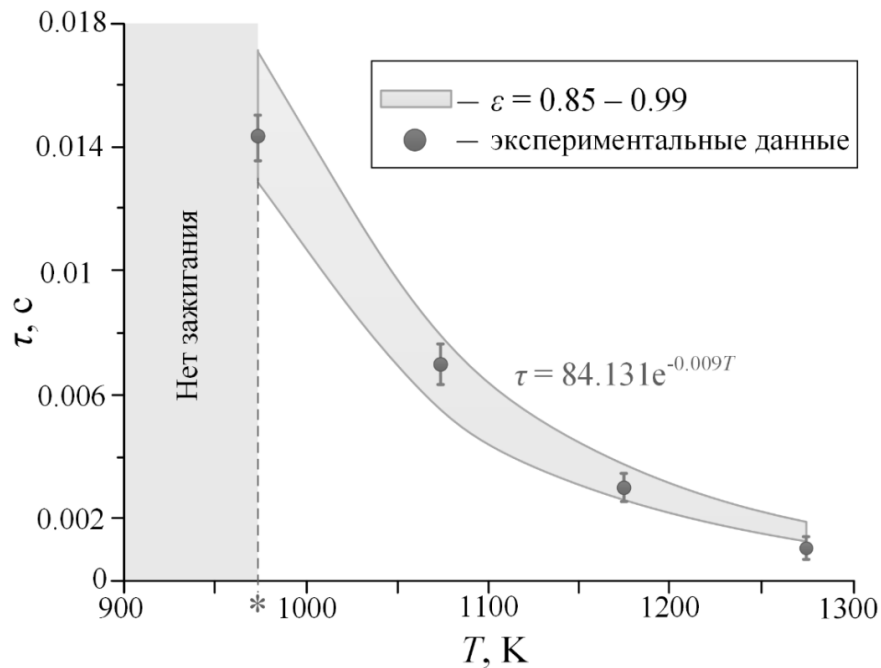


Рисунок 3.10. Область (выделена цветом) устойчивого зажигания газового гидрата в условиях смешанного (радиационного и конвективного) нагрева при разных степенях черноты (* – предельная температура воздуха необходимая для инициирования процесса зажигания газового гидрата)

Сравнение теоретических значений времени задержки зажигания газовых гидратов показало удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (рис. 3.10). Характер кривых и заштрихованных областей на рис. 3.10 близок к приведенным на рис. 3.13. Этот результат иллюстрирует определяющую роль скоростей реакций окисления, как функций от температуры среды и концентраций компонентов парогазовой смеси (в соответствии с законом Аррениуса). Объемные

концентрации парогазовой смеси при изменении $T=973-1273$ К и $\varepsilon=0.85-0.99$ меняются вблизи источника нагрева (2 мм) в диапазоне 30–60%, в области решения задачи в диапазоне 5–60%.

3.1.3. Зажигание при доминировании конвективного теплового потока на поверхности образца топлива

При формулировании постановки задачи с доминированием конвективного теплового потока на поверхности образца топлива считалось, что порошок гидрата метана, расположенный в теплоизолированной области, зажигался горелкой. Повышение температуры порошка происходило за счет внешнего воздуха, температура которого была выше температуры образца. Когда температура порошка превышала равновесную температуру (при давлении 1 бар), газовый гидрат распадался на газ и лед. Зажигание происходило при постоянной скорости воздуха U_v в диапазоне 0.2–6 м/с. На входе в рабочую зону находился ламинарный пограничный слой газа. При горении над поверхностью рабочей зоны с образцом реализовывались динамический (скоростной), тепловой и диффузионный пограничные слои.

Область решения задачи теплопереноса при конвективном нагреве образца топлива показана на рис. 3.11.

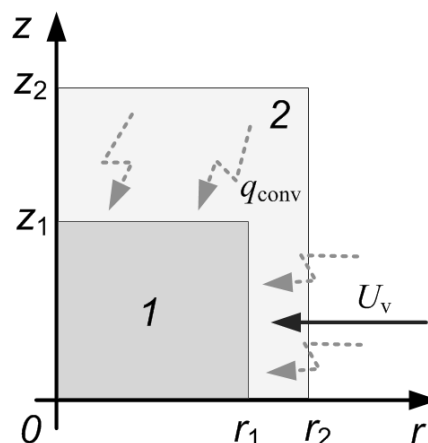


Рисунок 3.11. Схема области решения задачи теплопереноса при конвективном нагреве топлива: 1 – газовый гидрат; 2 – воздух

Для описания комплекса взаимосвязанных процессов теплопереноса при конвективном нагреве при $0 < \tau < \tau_d$ использовалась система нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных (п. 3.1.1.).

Начальные условия: $T=T_f$ при $0 < r < r_1$, $0 < z < z_1$; $T=T_a$, $C_f=0$, $\psi=0$, $\omega=0$ при $0 < r < r_1$, $z_1 < z < z_2$, $r_1 < r < r_L$, $z_1 < z < z_2$.

Граничные условия:

$$r=0, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0, \quad (3.35)$$

$$r=r_1, 0 < z < z_1 - \lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - q_{conv} - Q_{eo} W_{eo} - Q_{ef} W_{ef} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}, \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.36)$$

$$r=0, r=r_L, z_1 < z < z_L \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} = q_{conv}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = U_v; \quad (3.37)$$

$$z=0, 0 < r < r_1 \quad \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, \quad (3.38)$$

$$z=0, r_1 < r < r_L \quad \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0, \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.39)$$

$$z=z_1, 0 < r < r_1 \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - q_{conv} - Q_{eo} W_{eo} - Q_{ef} W_{ef} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}, \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.40)$$

$$z=z_L, 0 < r < r_L \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = q_{conv}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = U_v. \quad (3.41)$$

Плотность теплового потока, отводимого от источника нагрева за счет конвективного теплообмена, рассчитывалась по формуле [144]:

$$q_{conv} = \alpha(T_a - T_f) \quad (3.42)$$

На рисунке 3.12 представлено температурное поле в области решения при зажигании газового гидрата в условиях конвективного нагрева. При

интенсивном конвективном нагреве пары сдувались с поверхности образца. Происходило их перемешивание с относительно холодным окислителем. Как следствие, скорости окисления недостаточно высоки для воспламенения в газовой фазе в малой окрестности поверхности образца. Зона воспламенения смещалась относительно аналогичных условий при зажигании образца на нагретой твердой поверхности.

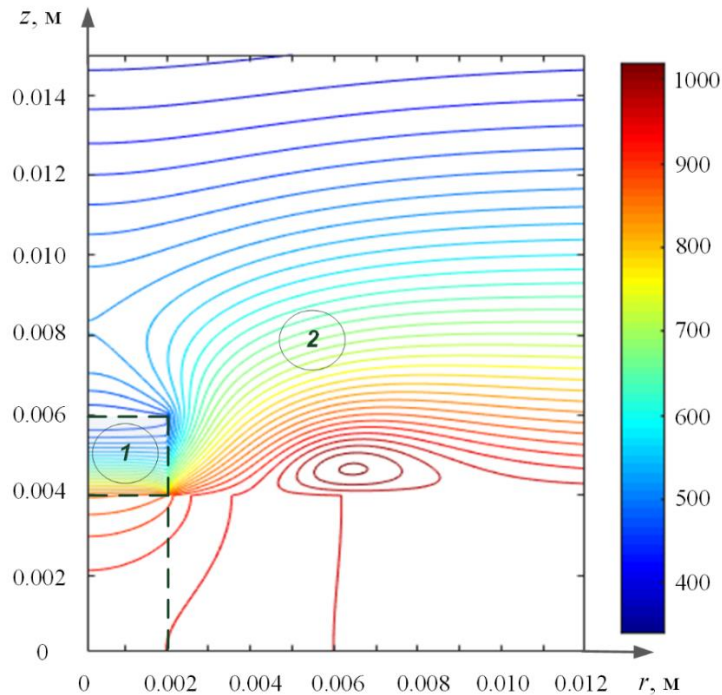


Рисунок 3.12. Температурное поле при конвективном нагреве: 1 – газовый гидрат; 2 – воздух

На рис. 3.13 показана область устойчивого зажигания газового гидрата в координатах «время задержки зажигания – температура окружающей среды» в условиях конвективного нагрева при разных коэффициентах теплоотдачи. Границы областей соответствуют предельному значению характеристики (температура источника нагрева), при которой в рассматриваемой системе происходит зажигание гидрата. Обосновано, что в условиях конвективного нагрева регистрируется снижение времени задержки зажигания газовых гидратов от 0.1 до 0.008 с (т.е. на 90-93 %) при изменении

коэффициента теплообмена в диапазонах 0–200 Вт/(м²·К), что соответствует скорости потока воздуха до 6 м/с (рис. 3.13).

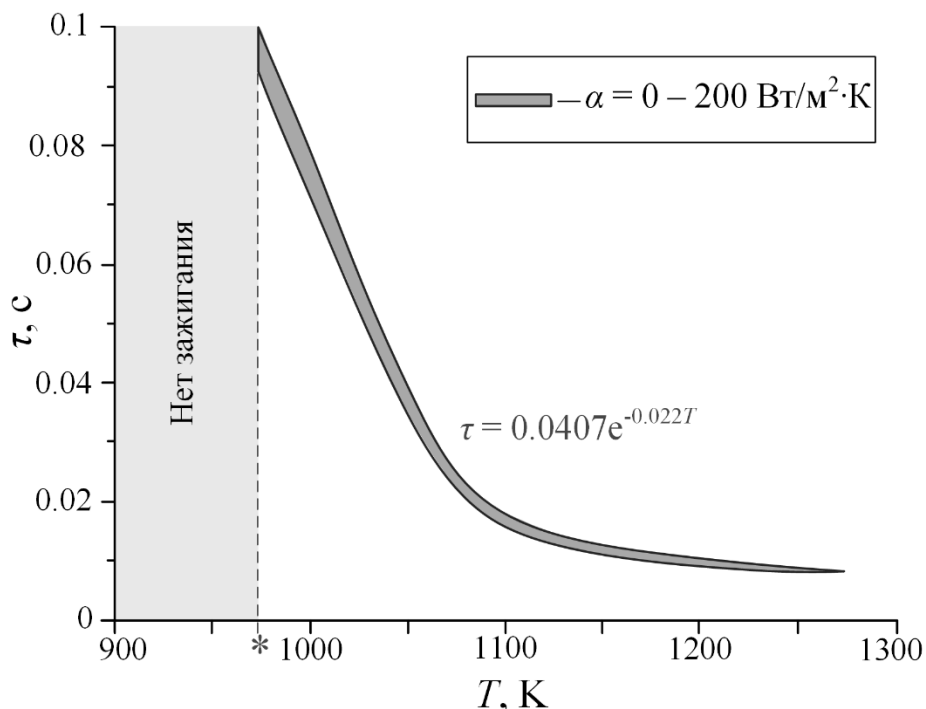


Рисунок 3.13. Область (выделена цветом) устойчивого зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева при разных коэффициентах теплообмена (* – предельная температура воздуха необходимая для инициирования процесса зажигания газового гидрата)

По рис. 3.13 видно, что, нагрев гидрата выше 1100 К с целью инициирования горения нерационально, так как изменение коэффициента теплообмена практически не влияет на времена задержки зажигания. Полученные результаты целесообразно использовать для обоснованного выбора температур инициирования горения гидратов при разных схемах теплообмена. Следует отметить, что объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_{\text{н}}=973\text{--}1273$ К и $\alpha=0\text{--}200$ Вт/(м²·К) менялись в окрестности газового гидрата (0.5 мм) в диапазоне 30–90%, в области решения задачи в диапазоне 10–90%. Эти существенные изменения соотношений концентраций паров горючего компонента и окислителя в газовой фазе и объясняли ключевой результат, состоящий в том, что при

изменении температуры внешней среды от 973 К до 1273 К происходило снижение времен задержки зажигания от 0.1 с до 0.0076 с. Наиболее заметно именно для схемы с конвективным нагревом проявляется закон Аррениуса в скоростях протекания исследованных реакций. В частности, температуры экспоненциально влияет на времена задержки зажигания, что хорошо видно из аппроксимирующего выражения, полученного для описания устойчивого зажигания газового гидрата в условиях конвективного нагрева.

На рис. 3.14 показаны установленные при проведении математического моделирования предельные плотности тепловых потоков, при которых происходило зажигание газового гидрата при доминировании радиационного, конвективного и кондуктивного теплового потока на поверхности образца топлива и соответствующие аппроксимационные выражения. Формулы для расчета предельных плотностей теплового потока представлены в п. 3.1.1-3.1.3 [144]. Исследования [144] проводились для капель, состоящих из воды и нефтепродуктов. Двухжидкостные капли нагревались на подложке (кондуктивный нагрев), в потоке нагретого воздуха (конвективный нагрев) и в муфельной печи (лучистое нагревание).

Установлено, что предельные плотности теплового потока, при которых происходит зажигание газового гидрата (рис. 3.14) для радиационного нагрева составляет 127 кВт/м²; для конвективного нагрева – 149 кВт/м²; для кондуктивного нагрева – 424 кВт/м². Нагрев гидрата на твердой поверхности сопровождался формированием буферного парового слоя, снижающего тепловой поток к топливу. Как следствие, предельные тепловые потоки на прогрев данного слоя и топлива существенно выше, чем в других схемах нагрева. Соответствующие отличия для трех схем нагрева обусловлены существенной разницей нагреваемых площадей поверхности образцов топлив. Чем выше значение этой площади, тем больше массовая концентрация вдуваемых паров горючего, интенсивнее протекает их взаимодействие с окислителем, и ускоряется процесс зажигания. Так как в

составе образца топливного гидрата присутствует довольно большая доля воды, имеющей высокую теплоемкость и теплоту парообразования, то для зажигания важно ускорить локальный прогрев приповерхностного слоя топлива и фазовые превращения.

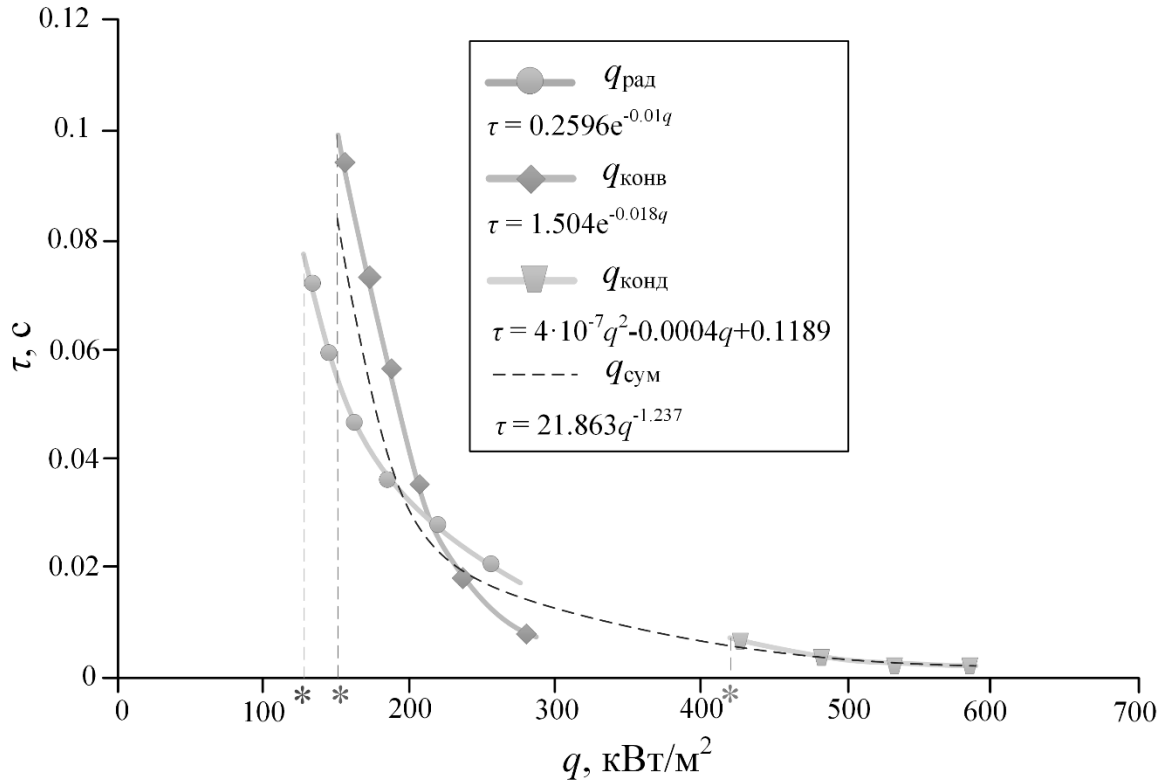


Рисунок 3.14. Плотности теплового потока при радиационном, конвективном и кондуктивном зажигании газоприродного гидрата при температурах нагрева 973–1273 К и аппроксимационные выражения для времен задержки зажигания газоприродных гидратов (* – предельная плотность теплового потока, при которой происходит зажигание газоприродного гидрата при разных схемах нагрева)

Полученные значения плотностей тепловых потоков в условиях конвективно-радиационного нагрева коррелируют со значениями при сжигании газовой смеси (метан) в топке парового котла ДЕ-10/14 [141]. В [141] плотности тепловых потоков меняются в диапазоне 60–120 кВт/м² при температуре продуктов сгорания 1500–1600 °С и температуре на выходе из топки около 900 °С. При горении смеси пропеллента на основе жидкого

кислорода и метана в ракетной камере сгорания плотности теплового потока меняются в диапазоне $800\text{--}1000\text{ кВт/м}^2$ на расстоянии $0\text{--}10$ мм от контура камеры при температурах до 1000 К [147]. В [142] при сжигании метана с использованием акустической горелки напольного пламени в топочной камере плотности тепловых потоков составили от 15 до 37 кВт/м^2 от очага по глубине топки. Максимальная плотность теплового потока регистрировалась вблизи горелок (37 кВт/м^2) при температуре в камере 300 К , температура продуктов сгорания около 1400 К . В настоящей работе газовые гидраты сжигались при двух схемах подачи: при засыпании в виде гранул порошка (кондуктивный нагрев) и в виде слоя порошка (конвективный и радиационный нагрев). При конвективном и радиационном нагреве в виде слоя порошка газового гидрата плотности тепловых потоков значительно ниже (более чем в 10 раз), чем при сжигании гидрата в виде засыпания гранул порошка на разогретую поверхность. Для двигателей и промышленных установок оптимальны времена задержки зажигания, не превышающие, как правило, 0.01 с , так как к этому значению плотности тепловых потоков выходят на плато. Это время влияет на геометрические размеры камер сгорания. Важно его выдерживать, чтобы топливо успело прогреться в камере и выгореть без налипания на стенках. В рамках настоящего исследования получены аппроксимационные выражения для зависимостей времен задержки зажигания от всех исследованных факторов. Их целесообразно использовать при определении взаимосвязей между основными и второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования горения гидратов.

3.2. Гелеобразные топлива

В качестве исходных данных при численном моделировании использовались параметры, соответствующие исследованиям [129,148], выполненным с наиболее перспективными гелеобразными топливами: $D = 7.83 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $\nu = 14.1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; $k_0 = 8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$; $E_a = 60 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$; $Q_{eo} = 38 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$; $Q_{ef} = 0.14 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$; теплота испарения загустителя $Q_{\text{evap}} = 0.26 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$; $W_{ef} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $W_{eo} = 15.3 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Средние по времени теплофизические характеристики образца гелеобразного топлива (50 об% масло, 48 об% водный раствор ПВА (10 вес%), 2 об% эмульгатор): $\lambda_f = 0.16 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $C_f = 1380, \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $\rho_f = 1010 \text{ кг}/\text{м}^3$ [148]; начальная температура топливного образца $T_0 = 203 \text{ К}$. С учетом результатов и выводов [129,148] в настоящем исследовании выполнялось варьирование не только тепловых потоков, подводимых к поверхности топлива, но и кинетических параметров химического реагирования горючего с окислителем.

В ходе исследования варьировалась температура внешней среды по отношению к образцу топлива в диапазоне 873–1273 К, иллюстрирующем минимальные температуры, необходимые для инициирования устойчивого горения перспективных гелеобразных топлив [137]. Чем выше температура внешней среды, тем быстрее стабилизируется температура приповерхностного слоя топлива. Интенсификация процесса испарения загустителя при достаточно высоких температурах нагрева приводит к росту задействованной теплоты на этот процесс. Как следствие, увеличение температуры выше 1273 К нецелесообразно [149]. В реальных топливных приложениях схема подвода энергии для инициирования горения разная, т.е. с доминированием кондуктивного, конвективного или радиационного теплообмена, а также при смешанном теплообмене [149]. Таким образом варьирование основных параметров теплообмена при каждой схеме (коэффициента излучения, скорости потока воздуха) имеет основную роль в исследовании процесса горения топлива, а также для обоснования

конструктивных характеристик и компоновок современных топочных устройств и камер сгорания с целью повышения эффективности его сжигания. Варьирование коэффициента излучения в диапазоне 0.85–0.99 соответствует диапазонам для типичных материалов стенок муфельной печи и различных современных камер сгорания [150]. Коэффициент теплообмена изменялся в диапазонах 0–200 Вт/(м²·К), что соответствует скорости потока воздуха от 0 до 6 м/с. Варьирование энергии активации и предэкспоненциального множителя позволяет выделить влияние данных параметров на процессы химического реагирования зажигания топлива, т.е. при варьировании значений этих параметров установлены критические условия инициирования горения топлив с разным компонентным составом. В результате теоретических исследований вычислялись значения времен задержки зажигания перспективных гелеобразных топлив, которые являются одними из основных параметров, характеризующих процесс зажигания [151]. С использованием установленных значений времени задержки зажигания обеспечивается возможность выбора оптимальных конструкций камер сгорания и их габаритных размеров.

3.2.1. Зажигание при доминировании кондуктивного теплового потока на поверхности образца топлива

При формулировании постановки задачи считалось, что на поверхность разогретого до высоких температур металлического цилиндра помещается образец гелеобразного топлива (рис. 3.15), температура которого равна 203 К (типичная криогенная температура хранения гелеобразных топлив [152]). Когда топливо используется в условиях низких температур, его начальная температура является одним из основных факторов, влияющих на инерционность процесса горения [153,154]. Топливо содержало загуститель и горючую жидкость. Объемные доли горючего (φ) и окислителя ($1-\varphi$) в конденсированном веществе известны. За счет энергии цилиндра

приповерхностный слой топлива прогревался (учитывались кондуктивный, конвективный и лучистый механизмы теплообмена). Ускорялись процессы плавления топлива, находящегося в начальный момент времени при отрицательных (криогенных) температурах. При достижении условий парообразования происходило испарение загустителя. Пары горючего поступали в область, заполненную инертным газом. В малой окрестности частицы формировалась парогазовая смесь, содержащая горючее и инертный газ. При достижении достаточных для воспламенения температур и концентраций компонентов смеси происходило зажигание. Временной интервал с момента попадания образца топлива на поверхность цилиндра до выполнения условий зажигания представлял время задержки зажигания τ . При моделировании в качестве источника нагрева принят металлический цилиндр малых размеров (R_p и Z_p). Критерии зажигания, используемые при постановке задачи тепломассопереноса (рис. 3.15), принимались согласно представлениям современной теории зажигания конденсированных веществ: (i) энергия, выделяемая в результате химической реакции окисления горючего, больше теплоты, передаваемой от разогретой частицы топливу и формирующейся парогазовой смеси; (ii) температура смеси газообразных компонентов горючего в зоне реакции окисления превышает начальную температуру источника нагрева. Область решения задачи тепломассопереноса при кондуктивном нагреве показана на рис. 3.15.

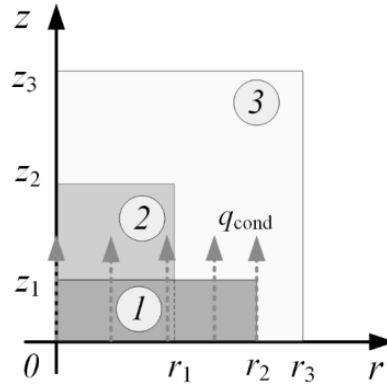


Рисунок 3.15. Схема области решения задачи тепломассопереноса при кондуктивном нагреве: 1 – нагревающая поверхность; 2 – образец гелеобразного топлива; 3 – воздух

Для описания комплекса взаимосвязанных процессов тепломассопереноса в условиях химического реагирования, экзотермических и эндотермических фазовых переходов при $0 < \tau < \tau_d$ использовалась система нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных [143,149]:

для парогазовой смеси ($0 < r < r_1$, $z_2 < z < z_3$, $r_1 < r < r_L$, $z_1 < z < z_3$):

уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \omega; \quad (3.43)$$

уравнение движения парогазовой смеси:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + u \frac{\partial \omega}{\partial r} + w \frac{\partial \omega}{\partial z} = v_a \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right] + \beta g \frac{\partial T_a}{\partial z}; \quad (3.44)$$

уравнение энергии для парогазовой смеси:

$$\frac{\partial T_a}{\partial \tau} + u \frac{\partial T_a}{\partial r} + w \frac{\partial T_a}{\partial z} = a_a \left[\frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_a}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} \right]; \quad (3.45)$$

уравнение диффузии паров горючего:

$$\frac{\partial C_f}{\partial \tau} + u \frac{\partial C_f}{\partial r} + w \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{12} \left[\frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_f}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right]; \quad (3.46)$$

уравнение диффузии паров окислителя:

$$\frac{\partial C_o}{\partial \tau} + u \frac{\partial C_o}{\partial r} + w \frac{\partial C_o}{\partial z} = D_{13} \left[\frac{\partial^2 C_o}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_o}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_o}{\partial z^2} \right]; \quad (3.47)$$

уравнение баланса для парогазовой смеси:

$$C_f + C_g + C_o = 1; \quad (3.48)$$

уравнение теплопроводности для топлива ($0 < r < r_L, z_1 < z < z_2$):

$$\frac{\partial T_h}{\partial \tau} = a_h \left[\frac{\partial^2 T_h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_h}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_h}{\partial z^2} \right] - \frac{W_{\text{melt}} Q_{\text{melt}}}{z_L \rho_h C_h}. \quad (3.49)$$

Начальные условия: $T = T_h$ при $0 < r < r_2, 0 < z < z_1$; $T = T_f$ при $0 < r < r_1, z_1 < z < z_2$; $T = T_a, C_f = 0, \psi = 0, \omega = 0$ at $0 < r < r_1, z_2 < z < z_L, r_1 < r < r_L, z_1 < z < z_L, r_2 < r < r_L, 0 < z < z_1$.

Граничные условия:

$$r = 0, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial T_h}{\partial r} = 0; \quad r = r_2, 0 < z < z_1 \quad -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial r} = -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r}; \quad \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \quad (3.50)$$

$$r = r_L, 0 < z < z_1 \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$r = 0, z_1 < z < z_2, \quad \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0; \quad (3.51)$$

$$r = r_1, z_1 < z < z_2, \quad -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{\text{ef}} W_{\text{ef}} - Q_{\text{eo}} W_{\text{eo}} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{\text{ef}}; \quad (3.52)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{\text{ef}}}{\rho_{12}}; \quad r = r_L, z_1 < z < z_2 \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$r = 0, z_2 < z < z_L, \quad \frac{\partial T_a}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad (3.53)$$

$$r = r_L, z_2 < z < z_L, \quad \frac{\partial^2 T_a}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$z = 0, 0 < r < r_2, \quad \frac{\partial T_h}{\partial z} = 0; \quad z = 0, r_2 < r < r_L, \quad \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.54)$$

$$z = z_1, 0 < r < r_1 - \lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \quad (3.55)$$

$$z = z_1, r_1 < r < r_2, -\lambda_h \frac{\partial T_h}{\partial z} = -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z}; \quad \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.56)$$

$$z = z_2, 0 < r < r_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \quad (3.57)$$

$$\rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}};$$

$$z = z_L, 0 < r < r_L, \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0. \quad (3.58)$$

Теплофизические характеристики топлива рассчитывались с использованием следующих выражений:

$$\lambda_f = (1 - \varphi) \lambda_f + \varphi \lambda_a, \quad (3.59)$$

$$C_f = (1 - \varphi) C_f + \varphi C_a, \quad (3.60)$$

$$\rho_f = (1 - \varphi) \rho_f + \varphi \rho_a. \quad (3.61)$$

Массовые скорости испарения горючего и окислителя рассчитывались по формулам:

$$W_{ef} = \frac{\varphi A (P_e^n - P_e)}{\sqrt{2\pi R T_h} / M_{12}}, \quad (3.62)$$

$$W_{eo} = \frac{(1 - \varphi) A (P_e^n - P_e)}{\sqrt{2\pi R T_h} / M_{13}}. \quad (3.63)$$

Массовая скорость плавления топлива рассчитывалась по формуле:

$$W_{melt} = V_{melt} \rho_f. \quad (3.64)$$

Для решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных (3.43)–(3.49) с соответствующими начальными и граничными условиями применен метод конечных разностей. Система одномерных разностных уравнений решена методом прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной

схемы. Для повышения точности решения устанавливалось не менее 200 узлов разностной сетки по каждой из координат и использовался шаг по времени 10^{-3} с.

3.2.2. Зажигание при доминировании радиационного теплового потока на поверхности образца топлива

При формулировании постановки задачи считалось, что гелеобразное топливо, охлажденное до температуры 203 К, с помощью держателя, вводится в неподвижный воздух, нагретый до высоких температур (973–1273 К). Когда гелеобразное топливо нагревалось (в основном за счет лучистого подвода тепла), температура его поверхности достигала точки плавления топлива. На поверхности расплава образовывался тонкий слой загустителя с горючей жидкостью внизу. Далее происходило полное испарение горючей жидкости со свободной поверхности. Вокруг образца топлива формировалась горючая парогазовая смесь. При достижении достаточных для воспламенения температур и концентраций компонентов смеси происходило зажигание. Конвективные газовые потоки в этой области не описывались. Критерии зажигания, используемые при постановке задачи тепломассопереноса (рис. 3.16), принимались аналогично зажиганию при доминировании кондуктивного теплового потока на поверхность образца гелеобразного топлива. Область решения задачи тепломассопереноса при радиационном нагреве показана на рис. 3.16.

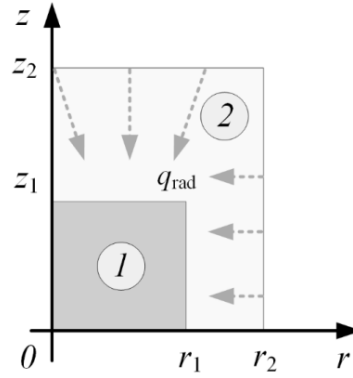


Рисунок 3.16. Схема области решения задачи тепломассопереноса при радиационном нагреве: 1 – образец гелеобразного топлива; 2 – воздух

Система нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных приведена выше. Начальные условия: $T=T_f$ при $0 < r < r_1$, $0 < z < z_1$; $T=T_a$, $C_f=0$, $\psi=0$, $\omega=0$ при $0 < r < r_1$, $z_1 < z < z_2$, $r_1 < r < r_L$, $z_1 < z < z_2$.

Граничные условия:

$$r = 0, 0 < z < z_1, \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0; \quad (3.65)$$

$$r = r_1, 0 < z < z_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.66)$$

$$r = 0, z_1 < z < z_L, \frac{\partial T_a}{\partial r} = 0; \frac{\partial C_f}{\partial r} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0; \quad (3.67)$$

$$r = r_L, 0 < z < z_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} = q_{rad}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0;$$

$$z = 0, 0 < r < r_1, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0; \quad (3.68)$$

$$z = 0, r_1 < r < r_L, \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.69)$$

$$z = z_1, 0 < r < r_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.70)$$

$$z = z_L, 0 < r < r_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = q_{rad}; \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0. \quad (3.71)$$

Плотность теплового потока, отводимого от источника нагрева за счет лучистого теплообмена, рассчитывалась по формуле [144]:

$$q_{rad} = \sigma \varepsilon_f (T_a^4 - T_{fs}^4) + \sigma \varepsilon_a T_a^4. \quad (3.72)$$

3.2.3. Зажигание при доминировании конвективного теплового потока на поверхности образца топлива

При формулировании постановки задачи считалось, что образец гелеобразного топлива с начальной температурой 203 К зажигался горелкой. Повышение температуры образца происходило за счет внешнего воздуха, температура которого была выше температуры топлива. Зажигание происходило при скорости воздуха U_v , варьируемой в диапазоне 0.2–6 м/с. Область решения задачи тепломассопереноса при конвективном нагреве топлива показана на рис 3.17.

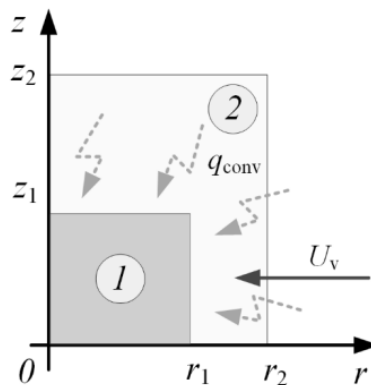


Рисунок 3.17. Схема области решения задачи тепломассопереноса при конвективном нагреве образца топлива: 1 – гелеобразное топливо; 2 – воздух

Для описания комплекса взаимосвязанных процессов тепломассопереноса при конвективном нагреве при $0 < \tau < \tau_d$ использовалась система нестационарных дифференциальных уравнений в частных

производных (1)–(7). Начальные условия: $T=T_f$ при $0<r<r_1$, $0<z<z_1$; $T=T_a$, $C_f=0$, $\psi=0$, $\omega=0$ при $0<r<r_1$, $z_1<z<z_2$, $r_1<r<r_L$, $z_1<z<z_2$.

Граничные условия:

$$r = 0, 0 < z < z_1, \frac{\partial T_f}{\partial r} = 0; \quad (3.73)$$

$$r = r_1, 0 < z < z_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial r} = W_{ef}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.74)$$

$$r = 0, r = r_L, 0 < z < z_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial r} = q_{conv}; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = U_v; \quad (3.75)$$

$$z = 0, 0 < r < r_1, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0; \quad (3.76)$$

$$z = 0, r_1 < r < r_L, \frac{\partial T_a}{\partial z} = 0; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \quad (3.77)$$

$$z = z_1, 0 < r < r_1, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} - Q_{ef} W_{ef} - Q_{eo} W_{eo} = -\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z}; \quad \rho_{12} D \frac{\partial C_f}{\partial z} = W_{ef}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{W_{ef}}{\rho_{12}}; \quad (3.78)$$

$$z = z_L, 0 < r < r_L, -\lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial z} = q_{conv}; \quad \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} = 0; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = U_v. \quad (3.79)$$

Плотность теплового потока, отводимого от источника нагрева за счет конвективного теплообмена, рассчитывалась по формуле [144]:

$$q_{conv} = \alpha(T_a - T_f). \quad (3.80)$$

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{2R_f}. \quad (3.81)$$

$$Nu = 2 + 0.6Re^{0.5} \cdot Pr^{0.33}. \quad (3.82)$$

$$Re = \frac{U_a \cdot 2R_f}{\nu}. \quad (3.83)$$

$$Pr = \frac{\nu}{a}. \quad (3.84)$$

3.2.4. Результаты теоретических исследований гелеобразных топлив

В результате теоретических исследований установлены диапазоны изменения значений времени задержки зажигания гелеобразного топлива при трех схемах нагрева, т.е. с доминированием радиационного, кондуктивного и конвективного теплообмена. На рис. 3.18 представлены теоретические зависимости времени задержки зажигания гелеобразного топлива от температуры разогретого воздуха (973–1273 К) в условиях конвективного, кондуктивного и радиационного нагрева. Видно, что максимальные времена задержки зажигания соответствовали схеме с радиационным нагревом (4.690–2.366 с при повышении температуры от 973 К до 1273 К). При кондуктивном нагреве времена задержки зажигания снижались от 3.715 до 1.568 с в зависимости от температуры источника в виде подложки. Минимальные времена задержки зажигания соответствовали конвективному нагреву и составляли 2.108–0.302 с. Для радиационного и кондуктивного нагрева при изменении T от 973 К до 1273 К времена задержки зажигания отличались примерно в 2 раза, при конвективном нагреве отличие составляло в 7 раз. Эти особенности обусловлены тем, что при кондуктивном и радиационном нагреве тепловой поток к поверхности топлива менялся достаточно умеренно при повышении температуры по сравнению с конвективным теплообменом. К тому же при кондуктивном нагреве подвод тепла к поверхности топлива осуществлялся лишь с одной стороны, а при конвективном и радиационном нагреве образец топлива нагревался со всех сторон.

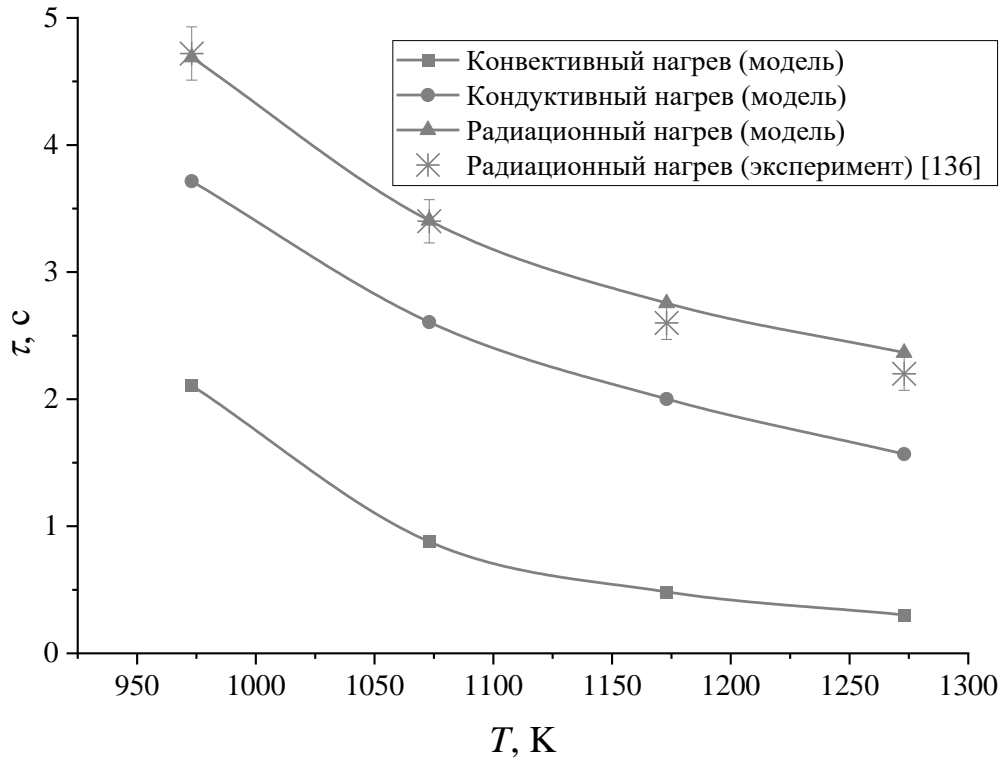


Рисунок 3.18. Теоретические и экспериментальные [136] зависимости времен задержки зажигания τ гелеобразного топлива от температуры разогретого воздуха T в условиях конвективного, кондуктивного и радиационного нагрева

Полученные при численном моделировании исследуемого процесса времена задержки зажигания гелеобразного топлива удовлетворительно согласовывались с соответствующими экспериментальными данными [136] (рис. 3.18) при изменении температуры нагрева T от 973 до 1273 К и начальной температуре топлива $T_0=203$ К. Разница между теоретическими и экспериментальными значениями времени задержки зажигания не превышала погрешности измерения τ в экспериментах [136]. Исходя из соответствия результатов математического моделирования с экспериментальными данными [136] правомерен вывод о том, что разработанная математическая модель адекватно описывает группу взаимозависимых физико-химических процессов при зажигании гелеобразного топлива в высокотемпературной среде.

Схема с конвективным теплообменом более эффективная, с точки зрения минимальных значений времени задержки зажигания, также вследствие того, что пары горючего компонента с высокой температурой уносятся с поверхности образца топлива и перемешиваются с окислителем, формируя парогазовую смесь с условиями, при которых реакции окисления протекают весьма интенсивно. За счет варьирования температуры и скорости движения потока воздуха происходит управление положением зоны зажигания относительно поверхности образца топлива.

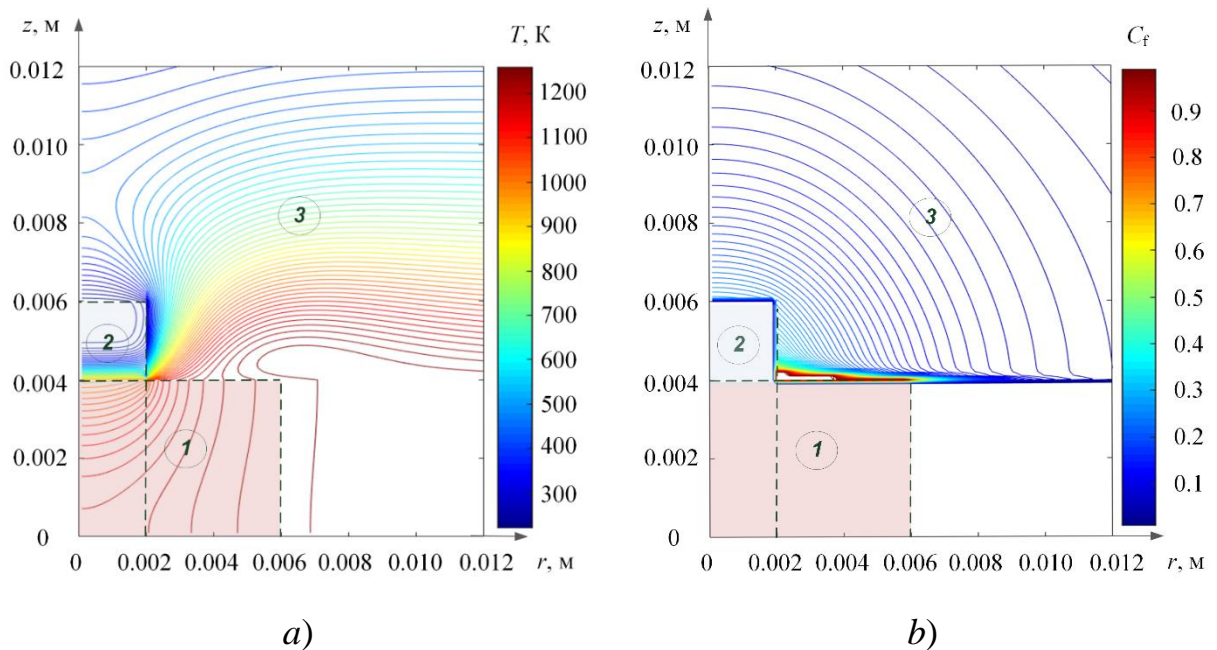


Рисунок 3.19. *a)* Температурное поле при кондуктивном нагреве ($T = 1273$ К); *б)* Поле относительных концентраций паров горючего при кондуктивном нагреве; 1 – нагретая поверхность, 2 – образец гелеобразного топлива, 3 – парогазовая смесь

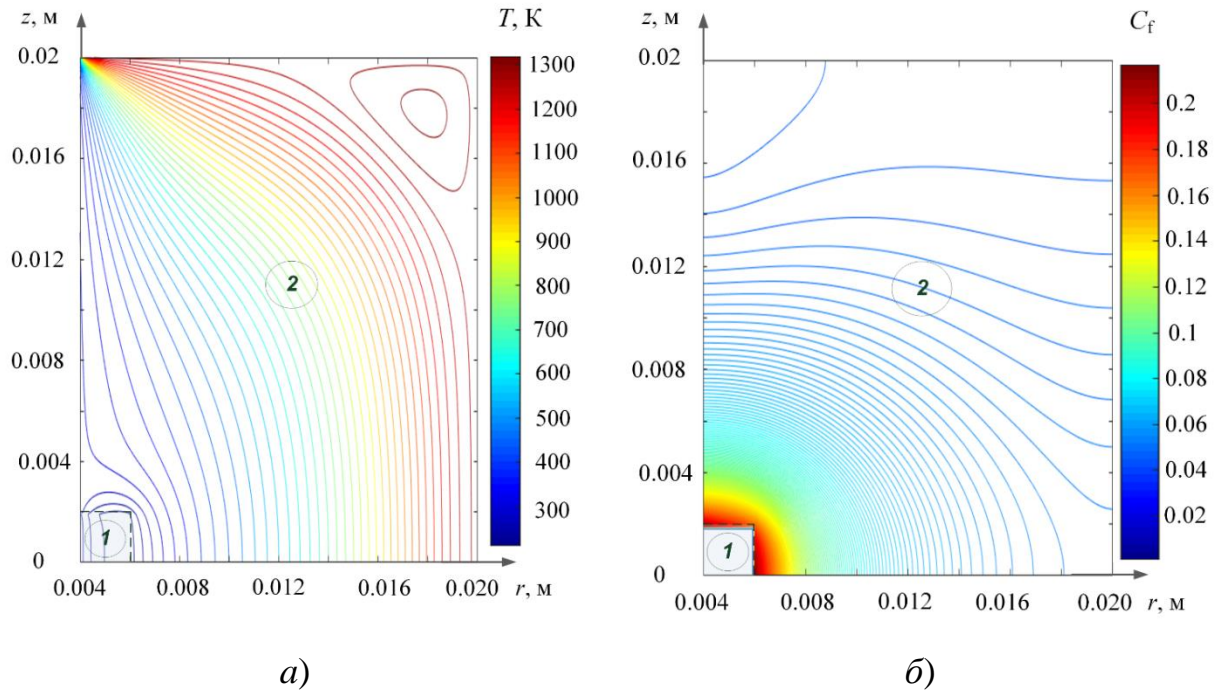


Рисунок 3.20. *a)* Температурное поле при радиационном нагреве ($T = 1273$ К, $\varepsilon = 0.85$); *б)* Поле относительных концентраций паров горючего при радиационном нагреве; 1 – образец гелеобразного топлива, 2 – парогазовая смесь

В частности, при относительно невысоких температурах и скоростях движения потока воздуха зона зажигания располагалась за образцом топлива, так как относительно холодные пары не успевали разогреться до температуры, при которой ускорялись реакции окисления. Лишь после прохождения определенного расстояния от образца топлива пары разогревались, интенсифицировалось их реагирование. При повышении температуры воздуха и скорости его движения положение зоны зажигания смещалось в направлении образца топлива (рис. 3.19–3.21).

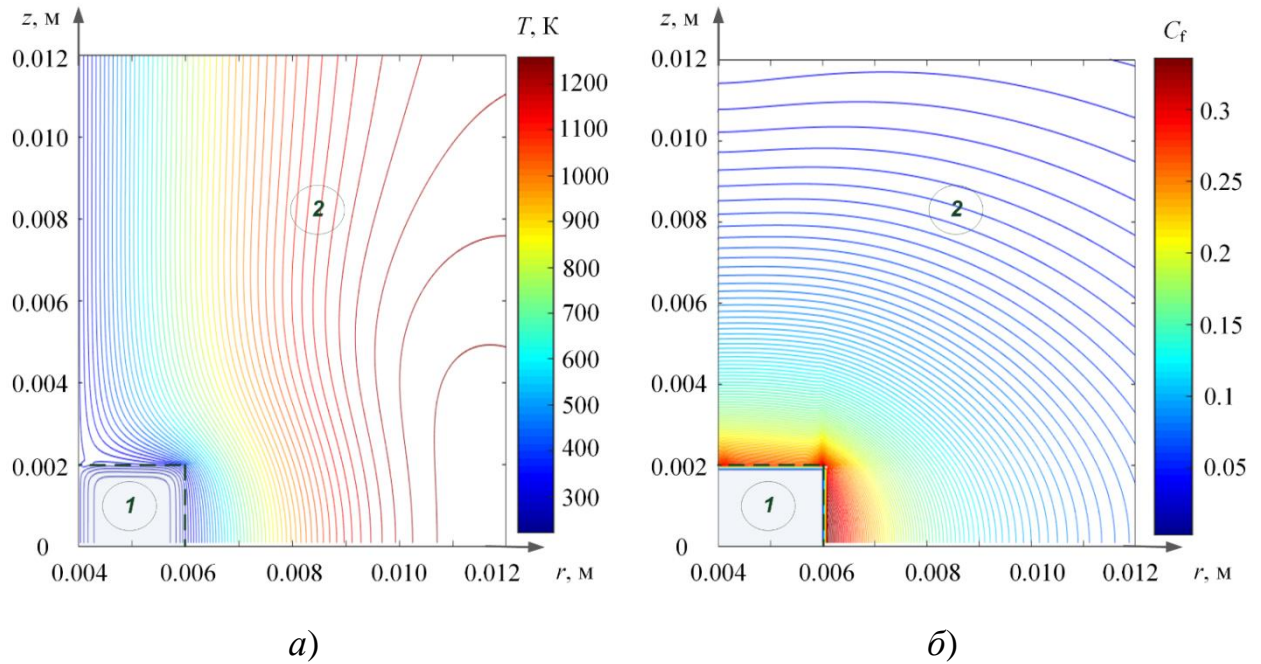


Рисунок 3.21. *а)* Температурное поле при конвективном нагреве ($T = 1273$ К, $\alpha = 50$ Вт/(м²·К)); *б)* Поле относительных концентраций паров горючего при конвективном нагреве; 1 – образец гелеобразного топлива, 2 – парогазовая смесь

В таблице 3.2 приведены значения времени задержки зажигания при доминировании радиационного теплового потока и варьировании коэффициента излучения (степень черноты). При радиационном нагреве для воспламенения гелеобразного топлива необходима минимальная температура $T=873$ К. При изменении температуры T в диапазоне 873–1273 К и варьировании степени черноты 0.85–0.99 времена задержки зажигания гелеобразного топлива изменялись от 8.776 с до 2.366 с (таблица 3.2). Коэффициент излучения не влиял на времена задержки зажигания, особенно это хорошо заметно при высоких температурах (выше 1073 К). При температурах ниже 1073 К, влияние степени черноты очень слабо выражено, при $\varepsilon=0.85-0.99$ и $T=873$ К, τ снижается от 8.776 с до 8.763 с (изменение менее 1 %).

Таблица 3.2. Времена задержки зажигания при радиационном нагреве при варьировании значения коэффициента излучения

T, K	$\varepsilon=0.85$	$\varepsilon=0.90$	$\varepsilon=0.95$	$\varepsilon=0.99$
873	8.776	8.776	8.766	8.763
973	4.691	4.690	4.688	4.688
1073	3.407	3.406	3.405	3.405
1173	2.757	2.756	2.756	2.756
1273	2.366	2.366	2.366	2.366

Установлено, что в условиях конвективного нагрева происходило снижение времени задержки зажигания гелеобразного топлива (в среднем до 66 %) при изменении коэффициента теплообмена в диапазонах 0–200 Вт/(м²·К), что соответствует скорости движения потока воздуха до 6 м/с (рис. 3.22). Минимальное снижение времени задержки зажигания от 0.778 с до 0.319 с (т.е. 59 %) соответствовало температуре нагрева 1073 К, а максимальное при температуре 1273 К – τ изменяется от 0.302 с до 0.088 с (т.е. 71 %) в условиях варьирования значения α от 0 до 200 Вт/(м²·К) (рис. 3.22). Минимальная температура, необходимая для инициирования зажигания гелеобразного топлива в условиях конвективного нагрева, составляет 973 К. Важно отметить, что в реальных двигателях и камерах сгорания энергетических установок имеются возможности варьирования скорости движения потока окислителя при смешении с топливом в широких диапазонах. Результаты выполненных вычислений показали, что в ряде случаев эффективнее повышать скорость движения потоков горючего и окислителя по сравнению с варьированием температуры в зоне реагирования.

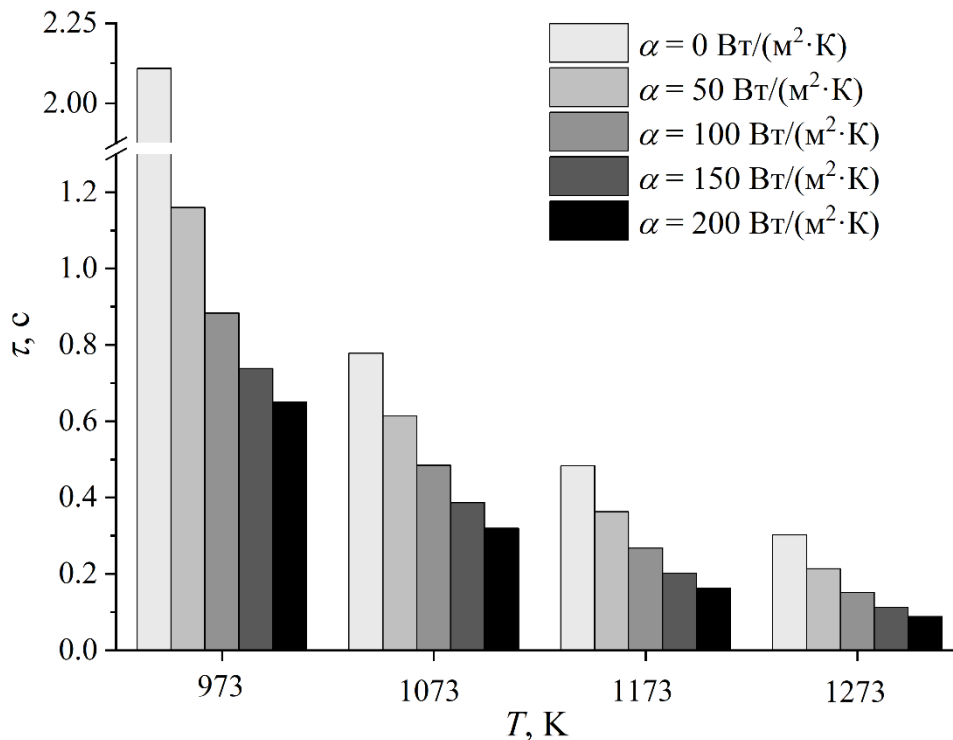


Рисунок 3.22. Времена задержки зажигания τ для разных значений коэффициента теплообмена α в условиях конвективного нагрева и изменении температуры нагрева

Установлено, что времена задержки зажигания гелеобразного топлива в условиях кондуктивного нагрева при увеличении энергии активации реакции окисления паров горючего повышаются нелинейно (рис. 3.23). Это обусловлено тем, что с ростом энергии активации скорость горения значительно уменьшается, что приводит к снижению массы вдуваемых паров горючего гелеобразного топлива и к снижению скорости горения с окислителем. Как следствие, скорость прогрева частицы топлива уменьшится, а время задержки возрастёт, что хорошо видно на рис. 3.23. Рост энергии активации физически характеризует большой энергетический барьер, который необходимо преодолеть для интенсификации химического реагирования. Протекание нелинейных по скорости от температуры процессов реагирования и испарения приводит к нелинейному росту времени задержки зажигания гелеобразного топлива при увеличении энергии

активации (рис. 3.23). Минимальная температура, необходимая для инициирования зажигания гелеобразного топлива в условиях конвективного нагрева, составляет 873 К. В условиях кондуктивного нагрева увеличение предэкспоненциального множителя реакции окисления от $8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ до $8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при постоянной энергии активации приводит к значительному снижению времени задержки зажигания (в среднем до 96 %) при $T = 1173 \text{ К}$. При постоянном предэкспоненциальном множителе увеличение энергии активации от 40 до 70 Дж/моль приводит к увеличению времени задержки зажигания до 90 %. В условиях кондуктивного нагрева максимальное время задержки зажигания гелеобразного топлива реализуется при $E_a = 70 \text{ Дж/моль}$ и $k_0 = 8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ и составляет 3.809 с. Минимальное время задержки зажигания ($\tau = 0.013 \text{ с}$) соответствует $E_a = 40 \text{ Дж/моль}$ и $k_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Установленные диапазоны изменения времени задержки зажигания топлива при варьировании E_a и k_0 представляют интерес при использовании идентичных систем зажигания в условиях работы двигателей и камер сгорания с различными по компонентному составу топливами.

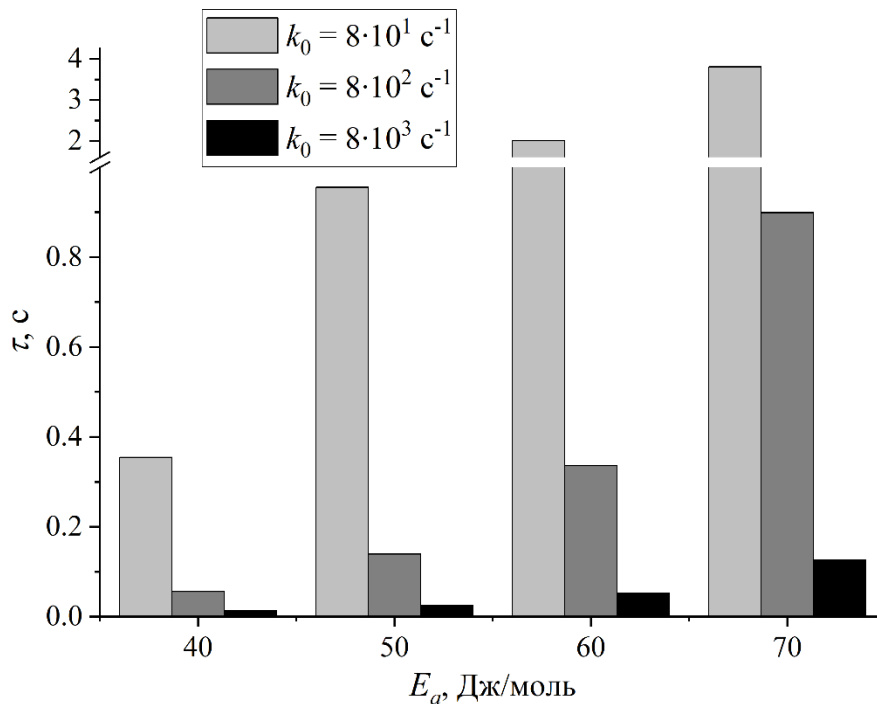


Рисунок 3.23. Времена задержки зажигания τ для разных значений энергии активации реакции окисления паров горючего E_a при варьировании

предэкспоненциального множителя реакции окисления k_0 в условиях кондуктивного нагрева

Установлено, что предельные плотности теплового потока, при которых происходит зажигание гелеобразного топлива с начальной температурой 203 К (рис. 3.24) для схемы с радиационным нагревом, составляют 110 кВт/м², для конвективного нагрева – 149 кВт/м², для кондуктивного нагрева – 123 кВт/м². Формулы для расчета предельных плотностей теплового потока представлены в п. 3.2.2-3.2.3 [144]. Соответствующие отличия для трех схем нагрева обусловлены разницей нагреваемых площадей поверхности образцов гелеобразного топлива. Чем выше значение этой площади, тем больше массовая концентрация вдуваемых паров горючего, интенсивнее протекает их взаимодействие с окислителем, и ускоряется процесс зажигания. Отличие полученных плотностей тепловых потоков в условиях конвективно-радиационного со значениями при сжигании гелеобразного топлива в [155] связано с начальной температурой топливного образца. В [155] при начальной температуре гелеобразного топлива 293 К, плотности теплового потока изменялись в диапазоне 40–100 кВт/м² при варьировании коэффициента теплоотдачи от 33 до 77 Вт/м²·К и аналогичной температуре нагрева 973–1273 К. Рассчитанный тепловой поток входит в диапазон [156] (30–300 кВт/м²), полученный при зажигании композитного топлива на основе перхлората аммония и бутилкаучук при кондуктивном нагреве металлической частицей. Отличие в минимальном пороге теплового потока с [156] связано со значительными различиями условий нагрева топлив с разными источниками и в теплофизических и кинетических характеристиках конденсированных веществ [156] и гелеобразного топлива.

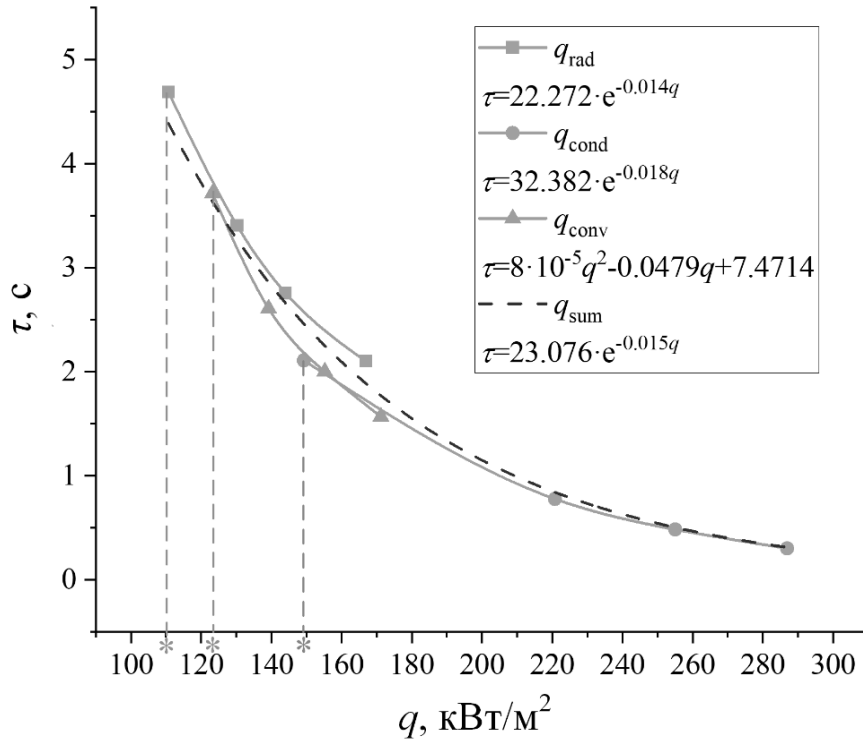


Рисунок 3.24. Плотности теплового потока при радиационном, конвективном и кондуктивном зажигании гелеобразного топлива ($T_0 = 203$ К) при температурах нагрева 973–1273 К и аппроксимационные выражения для времен задержки зажигания (* – предельная плотность теплового потока, при которой происходит зажигание топлива)

В рамках настоящего исследования получены аппроксимационные выражения для зависимостей времени задержки зажигания гелеобразного топлива от плотности теплового потока (рис. 3.24). Их целесообразно использовать при определении взаимосвязей между основными и второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования горения гелеобразного топлива. Разработанная модель используется не только при регистрации времени задержки зажигания перспективных гелеобразных топлив с разным компонентным составом, но и при анализе условий реагирования других конденсированных веществ, которые в исходном виде хранятся при криогенных температурах.

3.2.5. Рекомендации по использованию результатов диссертационных исследований

Полученные результаты экспериментальных и теоретических исследований представляют интерес для нескольких направлений. В частности, целесообразно выделить основные:

1. Развитие техники и технологий. Полученные зависимости времени задержки зажигания природных и искусственных гидратов метана (табл. 2.1–2.4; рис. 3.3, 3.5, 3.6, 3.10, 3.13), двойных гидратов и перспективных гелеобразных топлив (рис. 2.14, 2.15, 3.22, 3.23) от температуры и теплового потока при разных схемах теплообмена обосновывают необходимые тепловые условия для инициирования устойчивого горения в топках энергетических установок, двигателях и специальной технике. С применением представленных рисунков и таблиц возможно прогнозирование значений времени задержки зажигания, т.е. инерционности прогрева образцов топлива при их вводе в камеры сгорания с различной геометрией, габаритами, схемами нагрева и сжигания топлив. Применение результатов экспериментальных (гл. 2) и теоретических (гл. 3) исследований позволяет обосновать правомерность выбора технологических условий зажигания перспективных гелеобразных топлив и гидратов с разным компонентным составом. Это крайне важно сделать до тестирования установок с целью оптимизации расходов на этапе пусконаладочных работ. Полученные результаты исследований используются членами коллектива Проекта Консорциума Институтов РАН и вузов, созданного в рамках гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий», соглашение № 075-15-2020-806 (2020 – 2022 гг.).

2. Повышение безопасности производств топлив, их хранения и транспортировки. Газовые гидраты и гелеобразные топлива хранятся при

криогенных температурах. Принято считать, что при таких температурах минимальны вероятности самовоспламенения или зажигания при локальном нагреве. Однако проведенные экспериментальные (гл. 2) и теоретические (гл. 3) исследования показали, что при определенных условиях возможно инициирование горения. Также в проведенных экспериментах зарегистрированы условия формирования вспышек и локальных выбросов газов, которые характеризуются определенными флуктуациями давления парогазовой смеси (рис. 2.6–2.10, 2.13). Обосновано, что даже локальные источники нагрева на примере частиц с размерами в несколько миллиметров способствуют зарождению фронтов горения гидратов и гелеобразных топлив, несмотря на криогенные температуры. Эти результаты важно учитывать при формировании перечня правил эксплуатации объектов, на которых добываются компоненты и приготавливаются топлива, выполняется их хранение, транспортировка и подача в камеры сгорания.

3. Развитие теоретических представлений о процессах горения. Разработанные математические модели описывают комплекс взаимосвязанных процессов, фазовых превращений и химического реагирования, которые с одной стороны уникальны, но с другой стороны обеспечивается возможность их переноса на другие конденсированные системы. Как следствие, разработанные модели, листинги и программные коды позволят проводить теоретические исследования предельных условий и характеристик зажигания широкой группы конденсированных систем. Важно отметить, что созданные модели позволяют варьировать значения всех ключевых исходных параметров в широких диапазонах, которые нередко сложно реализовать в экспериментах в связи с высокими требованиями пожаровзрывобезопасности.

4. Образовательный процесс в вузах. Результаты исследований используются в образовательном процессе в Национальном исследовательском Томском политехническом университете при подготовке

бакалавров и магистрантов по направлению теплоэнергетика и теплотехника, а также аспирантов в области химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества, теплофизики, промышленной теплоэнергетики, тепловых электрических станций, их блоков и агрегатов.

5. Подготовка кадров высшей квалификации в вузах и научно-исследовательских институтах. В связи с активным развитием технологий сжигания природных и искусственных гидратов, а также гелеобразных топлив для вновь подготавливаемых диссертационных работ необходимы сведения о свойствах как самих топливных образцов, так и характеристиках протекающих процессов при их нагреве, фазовых превращениях и химическом реагировании. В настоящей диссертационной работе представлена обширная база значений совокупности основных параметров, полученных в рамках настоящего диссертационного исследований и из известных работ коллег по мировому научному сообществу.

Выводы по третьей главе

1. Разработаны физические и математические модели зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена, отличающиеся от известных учетом полного комплекса взаимосвязанных процессов тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования.

2. Установлены зависимости времени задержки зажигания от температуры нагрева в диапазоне, существенно превышающем допустимые в экспериментах и соответствующие перспективным топливным технологиям.

3. Скорость роста дислокаций прогрева образца газового гидрата внутри слоя до достижения температуры текучести льда является лимитирующим фактором. При расчетах необходимо учитывать роль внутренней кинетики.

4. С ростом температуры поверхности нагревателя от 973 до 1273 К времена задержки зажигания газового гидрата уменьшаются почти в 10 раз в условиях зажигания за счет нагрева с доминированием кондуктивного теплообмена.

5. Зависимость времени задержки зажигания газового гидрата от энергии активации и от предэкспоненциального множителя имеет существенно нелинейный характер, так как в исследуемой системе протекают нелинейные по зависимостям скоростей от температуры процессы испарения и реагирования.

6. При изменении коэффициента теплоотдачи в диапазонах $\alpha=0-200$ Вт/(м²·К) происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов до 93 % (0.1–0.008 с), для гелеобразного топлива до 70 % (2.108–0.302 с) при конвективном нагреве. При росте степени черноты в диапазонах $\varepsilon=0.85-0.99$ времена задержки зажигания газовых гидратов снижаются до 90 % (0.017–0.002 с), для гелеобразного топлива практически не изменяются (менее 1 %) при радиационном нагреве.

7. В условиях кондуктивного нагрева максимальное время задержки зажигания гелеобразного топлива реализуется при энергии активации $E_a = 70$ Дж/моль и предэкспоненциальном множителе $k_0 = 8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ и составляет 3.809 с. Минимальное время задержки зажигания ($\tau = 0.013$ с) соответствует $E_a = 40$ Дж/моль и $k_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

8. Установлено, что нагревать газовый гидрат выше 1100 К с целью инициирования горения нерационально, так как изменение коэффициента теплообмена практически не влияет на времена задержки зажигания. Таким образом, полученные результаты целесообразно использовать для обоснованного выбора температур инициирования горения гидратов при разных схемах теплообмена.

9. Объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_h=973\text{--}1273$ К и $\alpha=0\text{--}200$ Вт/(м²·К) меняются в окрестности газового гидрата (0.5 мм) в диапазоне 30–90 %, в области решения задачи в диапазоне 10–90 %. Объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_h=973\text{--}1273$ К и $\varepsilon=0.85\text{--}0.99$ меняются вблизи источника нагрева (2 мм) в диапазоне 30–60 %, в области решения задачи в диапазоне 5–60 %.

10. Предельные плотности теплового потока, при которых происходит зажигание газового гидрата для радиационного нагрева составляет 127 кВт/м²; для конвективного нагрева – 149 кВт/м²; для кондуктивного нагрева – 424 кВт/м².

11. Предельные плотности теплового потока, при которых происходит зажигание гелеобразного топлива с начальной температурой 203 К для радиационного нагрева составляет 110 кВт/м²; для конвективного нагрева – 149 кВт/м²; для кондуктивного нагрева – 123 кВт/м².

12. Получены аппроксимационные выражения для зависимостей времен задержки зажигания от всех исследованных факторов, которые используются при определении взаимосвязей между основными и

второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования горения гидратов и гелеобразного топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы основные выводы и выделены определяющие результаты диссертационных исследований:

1. Для достижения цели диссертационных исследований и решения сформулированных задач разработан подход к изучению характеристик зажигания конденсированных веществ на примере газовых гидратов и гелеобразных топлив, базирующийся на совместном применении высокоскоростной видеорегистрации, оптических измерительных тепловых систем и численного моделирования при исследовании инициирования горения топлив за счет нагрева с доминированием конвективного, радиационного и кондуктивного теплообмена.

2. Разработанные методики и экспериментальные стенды позволили зарегистрировать и определить предельные условия зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив: минимальную температуру, необходимую для начала горения топлива и времена задержки зажигания при схемах с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена, локального нагрева металлической частицей для газового гидрата и при радиационном нагреве для гелеобразного топлива. Минимальная температура зажигания газового гидрата при кондуктивном нагреве составляет 903 К, при радиационном нагреве – 943 К, при локальном нагреве металлической частицей – 1373 К. Минимальная температура зажигания гелеобразного топлива при нагреве в муфельной печи составляет 873 К.

3. Изученные экспериментально закономерности взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования позволили сформулировать физические и математические модели зажигания газового гидрата и гелеобразного топлива для проведения исследований в условиях, типичных для энергетических приложений и двигателей различных установок.

4. Разработаны физические и математические модели зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив за счет нагрева с доминированием конвективного, радиационного, кондуктивного теплообмена, отличающиеся от известных учетом полного комплекса взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования, которые позволили установить зависимости времени задержки зажигания от температуры нагрева в диапазоне, существенно превышающем допустимые в экспериментах и соответствующие перспективным топливным технологиям.

5. Установлено, что с ростом температуры поверхности нагревателя от 973 до 1273 К времена задержки зажигания уменьшаются почти в 10 раз в условиях зажигания газовых гидратов за счет нагрева с доминированием кондуктивного теплообмена.

6. При изменении коэффициента теплоотдачи в диапазонах $\alpha=0-200$ Вт/(м²·К) происходит снижение времени задержки зажигания газовых гидратов до 92 % при конвективном нагреве. При росте степени черноты в диапазонах $\varepsilon=0.85-0.99$ времена задержки зажигания газовых гидратов снижаются до 88 % при радиационном нагреве.

7. В условиях радиационного нагрева наблюдаются максимальные времена задержки зажигания гелеобразного топлива и составляют 2.366–4.690 с, при кондуктивном нагреве времена задержки зажигания –1.568–3.715 с при температуре нагрева 973–1273 К. Минимальные времена задержки зажигания соответствуют условиям конвективного нагрева и изменяются от 0.302 до 2.108 с при аналогичных температурах.

8. Объемные концентрации парогазовой смеси при варьировании температуры $T_h=973-1273$ К и коэффициента теплообмена $\alpha=0-200$ Вт/(м²·К) меняются в окрестности газового гидрата (0.5 мм) в диапазоне 30–90 %, в области решения задачи в диапазоне 10–90 %. Объемные концентрации парогазовой смеси при изменении $T_h=973-1273$ К и $\varepsilon=0.85-0.99$ меняются

вблизи источника нагрева (2 мм) в диапазоне 30–60 %, в области решения задачи в диапазоне 5–60 %.

9. Получены аппроксимационные выражения для зависимостей времени задержки зажигания от всех исследованных факторов, которые используются при определении взаимосвязей между основными и второстепенными исходными параметрами, и характеристиками процесса инициирования горения гидратов и гелеобразного топлива.

10. Сформулированы рекомендации по использованию результатов выполненных исследований для развития техники и технологий, повышения пожаровзрывобезопасности энергетических производств, при подготовке студентов и магистрантов в вузах, а также кадров высшей квалификации в вузах и научно-исследовательских институтах.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Греческие буквы

α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К);
Ψ	функция тока, м ² /с;
ω	вихрь скорости, с ⁻¹ ;
β	коэффициент температурного расширения, К ⁻¹ ;
ε_f	коэффициент излучения образца топлива;
ε_a	коэффициент излучения воздуха;
λ	теплопроводность, Вт/(м·К);
ν	кинематическая вязкость, м ² /с;
ρ	плотность, кг/м ³ ;
σ	постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м ² ·К ⁴);
τ	время задержки зажигания, с;
$\tau_{\text{ср}}$	среднее время задержки зажигания, с;
φ	безразмерная величина (доля) пористости гидратной структуры и горючей части топлива для гелеобразного топлива.

Латинские буквы

A	коэффициент аккомодации;
C	удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);
C_s	концентрация метана в слое смешения, %;
C_f	безразмерная концентрация паров топлива;
C_g	безразмерная концентрация воздуха;
E_a	энергия активации реакции окисления, Дж/моль;
g	ускорение свободного падения, м/с ² ;
k_0	предэкспоненциальный множитель реакции окисления, с ⁻¹ ;
m	масса образца топлива, кг;
M	молекулярная масса испаряющегося компонента, кг/моль;
Nu	число Нуссельта;
P_e	давление пара над поверхностью топлива, Н/м ² ;

- P_e^n равновесное давление пара, Па;
- Pr число Прандтля;
- Q_{ef} теплота испарения топлива, Дж/кг;
- Q_{eo} теплота испарения окислителя, Дж/кг;
- Q_{evap} теплота испарения воды, Дж/кг;
- Q_{melt} теплота таяния льда и системы «топливо - окислитель», Дж/кг;
- q_{cond} плотность теплового потока при кондуктивном теплообмене, Вт/м²;
- q_{conv} плотность теплового потока при конвективном теплообмене, Вт/м²;
- q_{rad} плотность теплового потока при радиационном (лучистом) теплообмене, Вт/м²;
- r, z координаты цилиндрической системы, м;
- r_L, z_L размеры области решения, м;
- R_p, Z_p размеры цилиндра, м;
- R универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
- R_f радиус образца топлива, м;
- Re число Рейнольдса;
- t время, с;
- T температура, К;
- T_h температура нагрева, К;
- T_{melt} температура плавления гелеобразного топлива, К;
- T_0 начальная температура топлива, К;
- T_{fs} температура поверхности образца топлива, К;
- T_a температура воздуха, К;
- U_0 скорость диффузии, м/с;
- U_v скорость потока воздуха, м/с;
- W_{ef} скорость испарения топлива, кг/(м²·с);
- W_{eo} скорость испарения окислителя, кг/(м²·с);
- V_{melt} скорость плавления, м/с.
- W_{gidr} скорость диссоциации газового гидрата, кг/(м²·с);

W_{evap} скорость испарения воды, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

W_{melt} скорость таяния льда и системы «топливо - окислитель», $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лядов, М.А. Истощение энергоресурсов: сравнительный анализ стран мира за период 1992 - 2015 гг / М.А. Лядов // Синергия наук. – 2018. – № 19. – С. 459–465.
2. Vujanović, M. Recent progress in sustainable energy-efficient technologies and environmental impacts on energy systems / M. Vujanović, Q. Wang, M. Mohsen, N. Duić, J. Yan // *Applied Energy*. – 2021. – V. 283. – P. 116280.
3. Liu, C. Natural gas hydrates: Experimental techniques and their applications / C. Liu, Y. Ye. – Springer Geophysics, 2013. – 402 p.
4. Ciezki, H.K. Some Aspects on Safety and Environmental Impact of the German Green Gel Propulsion Technology / H.K. Ciezki, K.W. Naumann // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – V. 41, № 3. – P. 539–547.
5. Li, Y. Nucleation probability and memory effect of methane-propane mixed gas hydrate / Y. Li, N. Wu, C. He, Z. Sun, Z. Zhang, X. Hao, Q. Chen, Q. Bu, C. Liu, J. Sun // *Fuel*. – 2021. – V. 291. – P. 120103.
6. Zhou, S. Key issues in development of offshore natural gas hydrate / S. Zhou, Q. Li, X. Lv, Q. Fu, J. Zhu // *Frontiers in Energy*. – 2020. – V. 14, № 3. – P. 433–442.
7. Istomin, V.A. Gas Hydrates in Nature / V.A. Istomin, V.S. Yakushev. – Nedra, 1992. – 236 p.
8. Liu, L. Monitoring and research on environmental impacts related to marine natural gas hydrates: Review and future perspective / L. Liu, B. Ryu, Z. Sun, N. Wu, H. Cao, W. Geng, X. Zhang, Y. Jia, C. Xu, L. Guo, L. Wang // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2019. – V. 65. – P. 82–107.
9. Chen, B. Experimental observation of methane hydrate dissociation via different depressurization modes under water phase flow / B. Chen, H. Sun, G. Zhao, B. Wang, Y. Zhao, M. Yang // *Fuel*. – 2021. – V. 283. – P. 118908.
10. Li, S. Strategies for gas production from Class 2 hydrate

accumulations by depressurization / S. Li, S. Li, R. Zheng, Q. Li, W. Pang // *Fuel*. – 2021. – V. 286. – P. 119380.

11. Poberezhny, L. Influence of Hydrate Formation and Concentration of Salts on the Corrosion of Steel 20 Pipelines / L. Poberezhny, I. Chudyk, A. Hrytsanchuk, O. Mandryk, T. Kalyn, H. Hrytsuliak, Y. Yakymchko // *Management Systems in Production Engineering*. – 2020. – V. 28, № 3. – P. 141–147.

12. Wang, J. Thickness of gas hydrate stability zone in permafrost and marine gas hydrate deposits: Analysis and implications / J. Wang, H.C. Lau // *Fuel*. – 2020. – V. 282. – P. 118784.

13. Kozhevnykov, A. The history of gas hydrates studies: From laboratory curiosity to a new fuel alternative / A. Kozhevnykov, V. Khomenko, B. Liu, O. Kamyshatskyi, O. Pashchenko // *Key Engineering Materials*. – 2020. – V. 844. – P. 49–64.

14. Sum, A.K. Clathrate hydrates: From laboratory science to engineering practice / A.K. Sum, C.A. Koh, E.D. Sloan // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48, № 16. – P. 7457–7465.

15. Koshurnikov, A.V. The Principles of Complex Geocryological Geophysical Analysis for Studying Permafrost and Gas Hydrates on the Arctic Shelf of Russia / A.V. Koshurnikov // *Moscow University Geology Bulletin*. – 2020. – V. 75, № 4. – P. 425–434.

16. Misyura, S.Y. Comparing the dissociation kinetics of various gas hydrates during combustion: Assessment of key factors to improve combustion efficiency / S.Y. Misyura // *Applied Energy*. – 2020. – V. 270. – P. 115042.

17. Misyura, S.Y. Nonstationary combustion of methane with gas hydrate dissociation / S.Y. Misyura, V.E. Nakoryakov // *Energy and Fuels*. – 2013. – V. 27, № 11. – P. 7089–7097.

18. Chen, X.R. Experimental investigation into the combustion characteristics of propane hydrates in porous media / X.R. Chen, X. Sen Li, Z.Y.

Chen, Y. Zhang, K.F. Yan, Q.N. Lv // *Energies*. – 2015. – V. 8, № 2. – P. 1242–1255.

19. Vershinina, K.Y. Differences in the ignition characteristics of coal–water slurries and composite liquid fuel / K.Y. Vershinina, D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – V. 50, № 2. – P. 88–101.

20. Glushkov, D.O. Ignition of composite liquid fuel droplets based on coal and oil processing waste by heated air flow / D.O. Glushkov, P.A. Strizhak // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 165. – P. 1445–1461.

21. Strizhak, P.A. Evaporation, boiling and explosive breakup of oil–water emulsion drops under intense radiant heating / P.A. Strizhak, M.V. Piskunov, R.S. Volkov, J.C. Legros // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2017. – V. 127. – P. 72–80.

22. Natan, B. The status of gel propellants in year 2000 / B. Natan, S. Rahimi // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2002. – V. 5, № 1–6. – P. 172–194.

23. Williams, F.A. Simplified theory for ignition times of hypergolic gelled propellants / F.A. Williams // *Journal of Propulsion and Power*. – 2009. – V. 25, № 6. – P. 1354–1356.

24. Solomon, Y. Combustion of gel fuels based on organic gellants / Y. Solomon, B. Natan, Y. Cohen // *Combustion and Flame*. – 2009. – V. 156, № 1. – P. 261–268.

25. Gao, Q. Tuning the fluid production behaviour of hydrate-bearing sediments by multi-stage depressurization / Q. Gao, Z. Yin, J. Zhao, D. Yang, P. Linga // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 406. – P. 127174.

26. Chong, Z.R. Effect of horizontal wellbore on the production behavior from marine hydrate bearing sediment / Z.R. Chong, J. Zhao, J.H.R. Chan, Z. Yin, P. Linga // *Applied Energy*. – 2018. – V. 214. – P. 117–130.

27. Chen, L. Production behavior and numerical analysis for 2017

methane hydrate extraction test of Shenhu, South China Sea / L. Chen, Y. Feng, J. Okajima, A. Komiya, S. Maruyama // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2018. – V. 53. – P. 55–66.

28. Konno, Y. Key Findings of the World's First Offshore Methane Hydrate Production Test off the Coast of Japan: Toward Future Commercial Production / Y. Konno, T. Fujii, A. Sato, K. Akamine, M. Naiki, Y. Masuda, K. Yamamoto, J. Nagao // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31, № 3. – P. 2607–2616.

29. Misyura, S.Y. The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation / S.Y. Misyura // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 30324.

30. Song, Y.M. Enhanced methane hydrate formation in the highly dispersed carbon nanotubes-based nanofluid / Y.M. Song, R.Q. Liang, F. Wang, D.H. Zhang, L. Yang, D.B. Zhang // *Fuel*. – 2021. – V. 285. – P. 119234.

31. Okutani, K. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates / K. Okutani, Y. Kuwabara, Y.H. Mori // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63, № 1. – P. 183–194.

32. Javanmardi, J. Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation / J. Javanmardi, K. Nasrifar, S.H. Najibi, M. Moshfeghian // *Applied Thermal Engineering*. – 2005. – V. 25, № 11–12. – P. 1708–1723.

33. Veluswamy, H.P. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates / H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga // *Applied Energy*. – 2018. – V. 216. – P. 262–285.

34. Rehder, G. Methane hydrate pellet transport using the self-preservation effect: A techno-economic analysis / G. Rehder, R. Eckl, M. Elfgén, A. Falenty, R. Hamann, N. Kähler, W.F. Kuhs, H. Osterkamp, C. Windmeier // *Energies*. – 2012. – V. 5, № 7. – P. 2499–2523.

35. Kim, K. Risk assessment for natural gas hydrate carriers: A hazard

identification (HAZID) study / K. Kim, H. Kang, Y. Kim // *Energies*. – 2015. – V. 8, № 4. – P. 3142–3164.

36. Veluswamy, H.P. An innovative approach to enhance methane hydrate formation kinetics with leucine for energy storage application / H.P. Veluswamy, A. Kumar, R. Kumar, P. Linga // *Applied Energy*. – 2017. – V. 188. – P. 190–199.

37. Zhong, Y. Surfactant effects on gas hydrate formation / Y. Zhong, R.E. Rogers // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – V. 55, № 19. – P. 4175–4187.

38. Ganji, H. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity / H. Ganji, M. Manteghian, K. Sadaghiani zadeh, M.R. Omidkhah, H. Rahimi Mofrad // *Fuel*. – 2007. – V. 86, № 3. – P. 434–441.

39. Liu, Y. Methane Storage in a Hydrated Form as Promoted by Leucines for Possible Application to Natural Gas Transportation and Storage / Y. Liu, B. Chen, Y. Chen, S. Zhang, W. Guo, Y. Cai, B. Tan, W. Wang // *Energy Technology*. – 2015. – V. 3, № 8. – P. 815–819.

40. Mimachi, H. Effect of Long-Term Storage and Thermal History on the Gas Content of Natural Gas Hydrate Pellets under Ambient Pressure / H. Mimachi, M. Takahashi, S. Takeya, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, T. Murayama // *Energy and Fuels*. – 2015. – V. 29, № 8. – P. 4827–4834.

41. Song, Y. Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods / Y. Song, C. Cheng, J. Zhao, Z. Zhu, W. Liu, M. Yang, K. Xue // *Applied Energy*. – 2015. – V. 145. – P. 265–277.

42. Nakoryakov, V.E. Methane combustion in hydrate systems: Water-methane and water-methane-isopropanol / V.E. Nakoryakov, S.Y. Misyura, S.L. Elistratov, A.Y. Manakov, A.A. Sizikov // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2013. – V. 22, № 3. – P. 169–173.

43. Misyura, S.Y. Non-stationary combustion of natural and artificial

methane hydrate at heterogeneous dissociation / S.Y. Misyura // *Energy*. – 2019. – V. 181. – P. 589–602.

44. Misyura, S.Y. Methane hydrate combustion by using different granules composition / S.Y. Misyura, I.G. Donskoy // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – V. 158. – P. 154–162.

45. Misyura, S.Y. Dissociation of various gas hydrates (methane hydrate, double gas hydrates of methane-propane and methane-isopropanol) during combustion: Assessing the combustion efficiency / S.Y. Misyura // *Energy*. – 2020. – V. 206. – P. 118120.

46. Chien, Y.C. Combustion characteristics of methane hydrate flames / Y.C. Chien, D. Dunn-Rankin // *Energies*. – 2019. – V. 12, № 10. – P. 1939.

47. Roshandell, M. Burning Ice—Direct Combustion of Methane Clathrates / M. Roshandell, J. Santacana-Vall, S. Karnani, J. Botimer, P. Taborek, D. Dunn-Rankin // *Combustion Science and Technology*. – 2016. – V. 188, № 11–12. – P. 2137–2148.

48. Wu, F.-H. A Study of Methane Hydrate Combustion Phenomenon Using a Cylindrical Porous Burner / F.-H. Wu, Y.-C. Chao // *Combustion Science and Technology*. – 2016. – V. 188, № 11–12. – P. 1983–2002.

49. Nakoryakov, V.E. Combustion of methane hydrates / V.E. Nakoryakov, S.Y. Misyura, S.L. Elistratov, A.Y. Manakov, A.E. Shubnikov // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2013. – V. 22, № 2. – P. 87–92.

50. Yoshioka, T. Experimental study on combustion of a methane hydrate sphere / T. Yoshioka, Y. Yamamoto, T. Yokomori, R. Ohmura, T. Ueda // *Experiments in Fluids*. – 2015. – V. 56, № 10. – P. 192.

51. Ketzer, M. Gas hydrate dissociation linked to contemporary ocean warming in the southern hemisphere / M. Ketzer, D. Praeg, L.F. Rodrigues, A. Augustin, M.A.G. Pivel, M. Rahmati-Abkenar, D.J. Miller, A.R. Viana, J.A. Cupertino // *Nature Communications*. – 2020. – V. 11, № 1. – P. 3788.

52. Li, G. Experimental and numerical studies on gas production from

methane hydrate in porous media by depressurization in pilot-scale hydrate simulator / G. Li, B. Li, X. Sen Li, Y. Zhang, Y. Wang // *Energy and Fuels*. – 2012. – V. 26, № 10. – P. 6300–6310.

53. Li, G. Evaluation of gas production potential from marine gas hydrate deposits in shenhu area of south china sea / G. Li, G.J. Moridis, K. Zhang, X. Sen Li // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24, № 11. – P. 6018–6033.

54. Moridis, G.J. Depressurization-induced gas production from class 1 hydrate deposits / G.J. Moridis, M.B. Kowalsky, K. Preuss // *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*. – 2007. – V. 10, № 5. – P. 458–481.

55. Zhao, J. Analyzing the process of gas production for natural gas hydrate using depressurization / J. Zhao, Z. Zhu, Y. Song, W. Liu, Y. Zhang, D. Wang // *Applied Energy*. – 2015. – V. 142. – P. 125–134.

56. Schicks, J.M. A counter-current heat-exchange reactor for the thermal stimulation of hydrate-bearing sediments / J.M. Schicks, E. Spangenberg, R. Giese, M. MLuzi-Helbin, M. Priegnitz, B. Beeskow-Strauch // *Energies*. – 2013. – V. 6, № 6. – P. 3002–3016.

57. Li, G. Experimental Investigation into the Production Behavior of Methane Hydrate under Methanol Injection in Quartz Sand / G. Li, D. Wu, X. Li, Y. Zhang, Q. Lv, Y. Wang // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31, № 5. – P. 5411–5418.

58. Yamamoto, K. Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation / K. Yamamoto, T. Kanno, X.X. Wang, M. Tamaki, T. Fujii, S.S. Chee, X.W. Wang, V. Pimenov, V. Shako // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7, № 10. – P. 5554–5577.

59. Clarke, M. Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate decomposition / M. Clarke, P.R. Bishnoi // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – V. 55, № 21. – P. 4869–4883.

60. Hong, H. Analytical modelling of gas production from hydrates in porous media / H. Hong, M. Pooladi-Darvish, P.R. Bishnoi // *Journal of Canadian*

Petroleum Technology. – 2003. – V. 42, № 11. – P. 45–56.

61. Song, Y. Analysis of heat transfer influences on gas production from methane hydrates using a combined method / Y. Song, J. Wang, Y. Liu, J. Zhao // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2016. – V. 92. – P. 766–773.

62. Malagar, B.R.C. Formation & dissociation of methane gas hydrates in sediments: A critical review / B.R.C. Malagar, K.P. Lijith, D.N. Singh // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2019. – V. 65. – P. 168–184.

63. Xie, Y. Experimental research on self-preservation effect of methane hydrate in porous sediments / Y. Xie, T. Zheng, J.-R. Zhong, Y.-J. Zhu, Y.-F. Wang, Y. Zhang, R. Li, Q. Yuan, C.-Y. Sun, G.-J. Chen // *Applied Energy*. – 2020. – V. 268. – P. 115008.

64. Prasad, P.S.R. Preservation of methane gas in the form of hydrates: Use of mixed hydrates / P.S.R. Prasad, V.D. Chari // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2015. – V. 25. – P. 10–14.

65. Takeya, S. Anomalous preservation of CH₄ hydrate and its dependence on the morphology of hexagonal ice / S. Takeya, J.A. Ripmeester // *ChemPhysChem*. – 2010. – V. 11, № 1. – P. 70–73.

66. Takeya, S. Nondestructive imaging of anomalously preserved methane clathrate hydrate by phase contrast x-ray imaging / S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda, H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, K. Sano, H. Yamawaki, Y. Gotoh // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 32. – P. 16193–16199.

67. Stern, L.A. Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or “self” preservation of gas hydrates / L.A. Stern, S. Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham // *Canadian Journal of Physics*. – 2003. – V. 81, № 1–2. – P. 271–283.

68. Falenty, A. “Self-Preservation” of CO₂ Gas Hydrates-Surface Microstructure and Ice Perfection / A. Falenty, W.F. Kuhs // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113, № 49. – P. 15975–15988.

69. Veluswamy, H.P. Morphology Study of Methane Hydrate Formation and Dissociation in the Presence of Amino Acid / H.P. Veluswamy, Q.W. Hong, P. Linga // *Crystal Growth and Design*. – 2016. – V. 16, № 10. – P. 5932–5945.

70. Song, M.H. Influence of production parameters on gas hydrate and ice powder pelletizing / M.H. Song, H.S. Kim, B.M. Kim // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2015. – V. 29, № 3. – P. 1181–1186.

71. Yoshioka, T. Experimental study on combustion of a methane hydrate sphere / T. Yoshioka, Y. Yamamoto, T. Yokomori, R. Ohmura, T. Ueda // *Experiments in Fluids*. – 2015. – V. 56, № 10. – P. 192.

72. Ye, J. The second natural gas hydrate production test in the South China Sea / J. Ye, J.-l. Ye, X.-w. Qin, W.-w. Xie, H.-l. Lu, B.-j. Ma // *China Geology*. – 2020. – V. 3, № 2. – P. 197–209.

73. Koh, C.A. State of the art: Natural gas hydrates as a natural resource / C.A. Koh, A.K. Sum, E.D. Sloan // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2012. – V. 8. – P. 132–138.

74. Sahoo, M. A comparative study on the characterisation and combustion behaviour of high ash coals from two different geographical origins / M. Sahoo, S. Dey // *Fuel*. – 2021. – V. 286. – P. 119397.

75. Wang, S. Effect analysis on flame characteristics in the combustion of methane hydrate spheres under natural convective flow conditions / S. Wang, G. Cui, H. Bi, C. Liu, Z. Dong, X. Xing, Z. Li, J. Liu // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – V. 83. – P. 103578.

76. Turns S.R. *An Introduction to Combustion: Concepts and applications* / S.R. Turns, 2000. – 752 p.

77. Yakushev, V.S. Gas-Hydrate Self-Preservation Effect / V.S. Yakushev, V.A. Istomin // *In Physics and Chemistry of Ice* / ed. N. Maeno, T. Hondoh, 1992. – P. 136–139.

78. Gao, J. Flame base structures of micro-jet hydrogen/methane diffusion flames / J. Gao, A. Hossain, Y. Nakamura // *Proceedings of the Combustion*

Institute. – 2017. – V. 36, № 3. – P. 4209–4216.

79. Bar-Kohany, T. Transient combustion of a methane-hydrate sphere / T. Bar-Kohany, W.A. Sirignano // *Combustion and Flame*. – 2016. – V. 163. – P. 284–300.

80. Wu, F.H. Thermal structure of methane hydrate fueled flames / F.H. Wu, R.E. Padilla, D. Dunn-Rankin, G.B. Chen, Y.C. Chao // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – V. 36, № 3. – P. 4391–4398.

81. Maruyama, Y. Experimental investigation of flame spreading over pure methane hydrate in a laminar boundary layer / Y. Maruyama, M.J. Fuse, T. Yokomori, R. Ohmura, S. Watanabe, T. Iwasaki, W. Iwabuchi, T. Ueda // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – V. 34, № 2. – P. 2131–2138.

82. Nakamura, Y., Katsuki, R., Yokomori, T., Ohmura, R., Takahashi, M., Iwasaki, T., Uchida, K., Ueda, T. Combustion characteristics of methane hydrate in a laminar boundary layer / Nakamura, Y., Katsuki, R., Yokomori, T., Ohmura, R., Takahashi, M., Iwasaki, T., Uchida, K., Ueda, T. // *Energy and Fuels*. – 2009. – V. 23, № 3. – P. 1445–1449.

83. Cui, G. Effect of the water on the flame characteristics of methane hydrate combustion / G. Cui, Z. Dong, S. Wang, X. Xing, T. Shan, Z. Li // *Applied Energy*. – 2020. – V. 259. – P. 114205.

84. Lee, S. Extinction limits and structure of counterflow nonpremixed H₂O-laden CH₄/air flames / S. Lee, R. Padilla, D. Dunn-Rankin, T. Pham, O.C. Kwon // *Energy*. – 2015. – V. 93. – P. 442–450.

85. Misyura, S.Y. Dissociation of natural and artificial gas hydrate / S.Y. Misyura, I.G. Donskoy // *Chemical Engineering Science*. – 2016. – V. 148. – P. 65–77.

86. Bozhko, Y.Y. Simulation of thermobaric conditions of the formation, composition, and structure of mixed hydrates containing xenon and nitrous oxide / Y.Y. Bozhko, O.S. Subbotin, K.V. Gets, R.K. Zhdanov, V.R. Belosludov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2017. – V. 58, № 5. – P. 853–860.

87. Dagan, Y. Flame propagation through three-phase methane-hydrate particles / Y. Dagan, T. Bar-Kohany // *Combustion and Flame*. – 2018. – V. 193. – P. 25–35.
88. Yan, C. Geomechanical issues in the exploitation of natural gas hydrate / C. Yan, X. Ren, Y. Cheng, B. Song, Y. Li, W. Tian // *Gondwana Research*. – 2020. – V. 81. – P. 403–422.
89. Zhang, X. Experimental study on flame morphologic characteristics of wall attached non-premixed buoyancy driven turbulent flames / X. Zhang, L. Hu, M.A. Delichatsios, J. Zhang // *Applied Energy*. – 2019. – V. 254. – P. 113672.
90. Manzhai, V.N. Polyvinyl Alcohol Cryogels as an Efficient Spent-Oil Utilization Method / V.N. Manzhai, M.S. Fufaeva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – V. 51, № 5. – P. 487–492.
91. Padwal, M.B. Synthesis of Jet A1 gel fuel and its characterization for propulsion applications / M.B. Padwal, D.P. Mishra // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 106. – P. 359–365.
92. Gupta, B.L. Rheological Studies on Virgin and Metallized Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine Gelled Systems / B.L. Gupta, M. Varma, N.L. Munjal // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1986. – V. 11, № 2. – P. 45–52.
93. Dove, M.F.A. Aluminum alloy compatibility with gelled inhibited red fuming nitric acid / M.F.A. Dove, N. Logan, J.P. Mauger, B.D. Allan, R.E. Arndt, C.W. Hawk // *Journal of Propulsion and Power*. – 1996. – V. 12, № 3. – P. 585–590.
94. Jyoti, B.V.S. Rheological characterization of metalized and non-metalized ethanol gel propellants / B.V.S. Jyoti, S.W. Baek // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2014. – V. 39, № 6. – P. 866–873.
95. Rahimi, S. Thixotropic effect of inorganic gel fuels / S. Rahimi, B. Natan // *Journal of Propulsion and Power*. – 2000. – V. 16, № 6. – P. 1182–1184.
96. Chen, A. Preparation and Characterization of Metalized JP-10 Gel Propellants with Excellent Thixotropic Performance / A. Chen, X. Guan, X. Li, B.

Zhang, J. Song // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2017. – V. 42, № 9. – P. 1007–1013.

97. Mansour, A. Air-blast atomization of non-Newtonian liquids / A. Mansour, N. Chigier // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 1995. – V. 58, № 2–3. – P. 161–194.

98. Cao, Q.L. Effects of temperature on the flow and heat transfer in gel fuels: A numerical study / Q.L. Cao, W.T. Wu, W.H. Liao, F. Feng, M. Massoudi // *Energies*. – 2020. – V. 13, № 4. – P. 821.

99. Han, S. Morphological classification of disintegration behavior of viscoelastic simulat gel propellant in coaxial streams / S. Han, J. Koo, H. Moon // *Journal of Visualization*. – 2020. – V. 23, № 2. – P. 287–298.

100. Antaki, P. Observations on the combustion of boron slurry droplets in air / P. Antaki, F.A. Williams // *Combustion and Flame*. – 1987. – V. 67, № 1. – P. 1–8.

101. Nachmoni, G. Combustion characteristics of gel fuels / G. Nachmoni, B. Natan // *Combustion science and technology*. – 2000. – V. 156, № 1–6. – P. 139–157.

102. Jyoti, B.V.S. Hypergolicity and ignition delay study of pure and energized ethanol gel fuel with hydrogen peroxide / B.V.S. Jyoti, M.S. Naseem, S.W. Baek // *Combustion and Flame*. – 2017. – V. 176. – P. 318–325.

103. Lee, A. Gasification and shell characteristics in slurry droplet burning / A. Lee, C.K. Law // *Combustion and Flame*. – 1991. – V. 85, № 1–2. – P. 77–93.

104. Mishra, D.P. Effects of gellant concentration on the burning and flame structure of organic gel propellant droplets / D.P. Mishra, A. Patyal, M. Padhwal // *Fuel*. – 2011. – V. 90, № 5. – P. 1805–1810.

105. Mishra, D.P. Effects of initial droplet diameter and pressure on burning of ATF gel propellant droplets / D.P. Mishra, A. Patyal // *Fuel*. – 2012. – V. 95. – P. 226–233.

106. Глушков, Д.О. Гелеобразные топлива: приготовление, реология,

распыление, горение / Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак, Д.В. Феоктистов, 2020. – 250 с.

107. Cho, K.Y. Microexplosion investigation of monomethylhydrazine gelled droplet with OH planar laser-induced fluorescence / K.Y. Cho, T.L. Pourpoint, S.F. Son, R.P. Lucht // *Journal of Propulsion and Power*. – 2013. – V. 29, № 6. – P. 1303–1310.

108. Guan, H.-S. Experimental investigation of atomization characteristics of swirling spray by ADN gelled propellant / H.-S. Guan, G.-X. Li, N.-Y. Zhang // *Acta Astronautica*. – 2018. – V. 144. – P. 119–125.

109. Vershinina, K.Y. Experimental Study of the Ignition of Single Drops of Coal Suspensions and Coal Particles in the Oxidizer Flow / K.Y. Vershinina, D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2017. – V. 90, № 1. – P. 198–205.

110. Bazyn, T. Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves / T. Bazyn, H. Krier, N. Glumac // *Combustion and Flame*. – 2006. – V. 145, № 4. – P. 703–713.

111. Ojha, P.K. Combustion characteristics of JP-10 droplet loaded with Sub-micron boron particles / P.K. Ojha, P. Prabhudeva, S. Karmakar, D. Maurya, G. Sivaramakrishna // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2019. – V. 109. – P. 109900.

112. Emami, M.D. Effect of operational parameters on combustion and emissions in an industrial gas turbine combustor / M.D. Emami, H. Shahbazian, B. Sunden // *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*. – 2019. – V. 141, № 1. – P. 012202.

113. Korobeinichev, O.P. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range / O.P. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, R.K. Glaznev, I.E. Gerasimov, Y.K. Naganovsky, I.K. Shundrina, A.Y. Snegirev, R. Vinu // *Thermochimica Acta*. – 2019. – V. 671. – P. 17–25.

114. Joshi, K.A. An experimental study of coal dust ignition in wedge

shaped hot plate configurations / K.A. Joshi, V. Raghavan, A.S. Rangwala // *Combustion and Flame*. – 2012. – V. 159, № 1. – P. 376–384.

115. Rybak, W. Dust ignition characteristics of different coal ranks, biomass and solid waste / W. Rybak, W. Moroń, W. Ferens // *Fuel*. – 2019. – V. 237. – P. 606–618.

116. Fernandez-Anez, N. Ignition sensitivity of solid fuel mixtures / N. Fernandez-Anez, D.J.F. Slatter, M.A. Saeed, H.N. Phylaktou, G.E. Andrews, J. Garcia-Torrent // *Fuel*. – 2018. – V. 223. – P. 451–461.

117. Gusachenko, L.K. Ignition and extinction of homogeneous energetic materials by a light pulse / L.K. Gusachenko, V.E. Zarko, A.D. Rychkov // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2012. – V. 48, № 1. – P. 73–80.

118. Almazrouei, M. Thermogravimetric study of the combustion characteristics of biodiesel and petroleum diesel / M. Almazrouei, I. Janajreh // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – V. 136, № 2. – P. 925–935.

119. Tabakaev, R. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis / R. Tabakaev, I. Kanipa, A. Astafev, Y. Dubinin, N. Yazykov, A. Zavorin, V. Yakovlev // *Fuel*. – 2019. – V. 245. – P. 29–38.

120. Shaklein, A.A. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel / A.A. Shaklein, A.A. Bolkisev, A.I. Karpov, O.P. Korobeinichev, S.A. Trubachev // *Fuel*. – 2019. – V. 255. – P. 115878.

121. Dolgachev, V. Ignition of Organic Explosive Materials by a Copper Oxide Film Absorbing a Laser Pulse / V. Dolgachev, A. Khanef, A. Mitrofanov // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2018. – V. 43, № 10. – P. 992–998.

122. Li, Y. Experimental study on combustion characteristics of powder magnesium and carbon dioxide in rocket engine / Y. Li, C. Hu, X. Zhu, J. Hu, X. Hu, C. Li, Y. Cai // *Acta Astronautica*. – 2019. – V. 155. – P. 334–349.

123. Kurji, H. Combustion and emission performance of CO₂/CH₄/biodiesel and CO₂/CH₄/diesel blends in a Swirl Burner Generator / H.

Kurji, A. Valera-Medina, A. Okon, C.T. Chong // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 142. – P. 154–159.

124. Barik, D. Experimental investigation on the behavior of a direct injection diesel engine fueled with Karanja methyl ester-biogas dual fuel at different injection timings / D. Barik, S. Murugan, N.M. Sivaram, E. Baburaj, P. Shanmuga Sundaram // *Energy*. – 2017. – V. 118. – P. 127–138.

125. Glushkov, D.O. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition / D.O. Glushkov, D.P. Shabardin, P.A. Strizhak, K.Y. Vershinina // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 143. – P. 60–68.

126. Jyoti, B.V.S. Hypergolicity and ignition delay study of gelled ethanolamine fuel / B.V.S. Jyoti, M.S. Naseem, S.W. Baek, H.J. Lee, S.J. Cho // *Combustion and Flame*. – 2017. – V. 183. – P. 102–112.

127. Nave, O. Numerical simulations applying to the analysis of thermal explosion of organic gel fuel in a hot gas / O. Nave, V. Bykov, V. Gol'Dshtein, Y. Lehavi // *Fuel*. – 2011. – V. 90, № 11. – P. 3410–3416.

128. He, B. Effects of NTO oxidizer temperature and pressure on hypergolic ignition delay and life time of UDMH organic gel droplet / B. He, W. Nie, S. Feng, L. Su, F. Zhuang // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2013. – V. 38, № 5. – P. 665–684.

129. Glushkov, D.O. Numerical simulation of ignition of a typical gel fuel particle, based on organic polymer thickener, in a high-temperature air medium / D.O. Glushkov, A.G. Kosintsev, G.V. Kuznetsov, V.S. Vysokomorny // *Acta Astronautica*. – 2021. – V. 178. – P. 272–284.

130. Glushkov, D.O. Numerical simulation of gel fuel gas-phase ignition by a local source of limited heat content / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak, R.I. Taburchinov // *Acta Astronautica*. – 2019. – V. 163. – P. 44–53.

131. Misyura, S.Y. The influence of key parameters on combustion of double gas hydrate / S.Y. Misyura, A.Y. Manakov, V.S. Morozov, G.S. Nyashina,

O.S. Gaidukova, S.S. Skiba, R.S. Volkov, I.S. Voytkov // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – V. 80. – P. 103396.

132. Чувилин, Е.М. Экспериментальное изучение теплопроводности мерзлых гидратосодержащих грунтов при атмосферном давлении / Е.М. Чувилин, Б.А. Буханов // *Криосфера земли*. – 2013. – Т. 17, № 1. – С. 69–79.

133. Warzinski, R.P. Thermal Properties of Methane Hydrate by Experiment and Modeling and Impacts Upon Technology / R.P. Warzinski, I.K. Gamwo, E.J. Rosenbaum, E.M. Myshakin, H. Jiang, K.D. Jordan, N.J. English, D.W. Shaw // *Alternative Energy and Shale Gas Encyclopedia*. – 2016. – P. 680–686.

134. Fan, S. Thermal conductivity of combination gas hydrate and hydrate-sand mixtures / S. Fan, D. Huang, D. Liang // *Proceedings of the fifth international conference on gas hydrates*. – 2005. – P. 668–676.

135. Misyura, S.Y. Gas hydrate combustion in five method of combustion organization / S.Y. Misyura, A.Y. Manakov, G.S. Nyashina, O.S. Gaidukova, V.S. Morozov, S.S. Skiba // *Entropy*. – 2020. – V. 22, № 7. – P. 710.

136. Glushkov, D.O. Effects of the Initial Gel Fuel Temperature on the Ignition Mechanism and Characteristics of Oil-Filled Cryogel Droplets in the High-Temperature Oxidizer Medium / D.O. Glushkov, A.G. Nigay, V.A. Yanovsky, O.S. Yashutina // *Energy & Fuels*. – 2019. – V. 33, № 11. – P. 11812–11820.

137. Glushkov, D.O. Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, A.G. Nigay, O.S. Yashutina // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – V. 92, № 6. – P. 1944–1955.

138. Glushkov, D. Environmental aspects of converting municipal solid waste into energy as part of composite fuels / D. Glushkov, K. Paushkina, D. Shabardin, P. Strizhak // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – V. 201. – P. 1029–1042.

139. Ji, J. Experimental study on initial temperature influence on flame

spread characteristics of diesel and gasoline-diesel blends / J. Ji, S. Lin, C. Zhao, K. Li, Z. Gao // *Fuel*. – 2016. – V. 178. – P. 283–289.

140. Kong, D. Effects of the initial fuel temperature on burning behavior of crude oil pool fire in ice cavities / D. Kong, Z. Zhang, P. Ping, X. He, H. Yang // *Experimental Heat Transfer*. – 2018. – V. 31, № 5. – P. 436–449.

141. Redko, A. Entropy Analysis of the Process of Burning of a Gas in the Furnace of a Water-Tube Boiler with a Secondary Radiator / A. Redko, I. Redko, Y. Burda, S. Pavlovskiiy, O. Redko, A. Davidenko // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2021. – V. 94, № 1. – P. 210–218.

142. Sadykov, A.V. Calculation of temperature and velocity fields in the furnace chambers of tube ovens / A.V. Sadykov, D.B. Vafin // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V. 124. – P. 01019.

143. Paskonov, V.M. Numerical modeling of heat and mass transfer processes / V.M. Paskonov, V.I. Polezhaev, L.A. Chudov. – Nauka, 1984. – 277 p.

144. Antonov, D.V. Explosive disintegration of two-component drops under intense conductive, convective, and radiant heating / D.V. Antonov, M.V. Piskunov, P.A. Strizhak // *Applied Thermal Engineering*. – 2019. – V. 152. – P. 409–419.

145. Misyura, S.Y. Dissociation kinetics of methane hydrate and CO₂ hydrate for different granular composition / S.Y. Misyura, I.G. Donskoy // *Fuel*. – 2020. – V. 262. – P. 116614.

146. Kutateladze, S.S. Heat transfer, mass transfer, and friction in turbulent boundary layers / S.S. Kutateladze, A.I. Leont'ev. – Hemisphere, 1989. – 302 p.

147. Zips, J. Assessment of presumed/transported probability density function methods for rocket combustion simulations / J. Zips, C. Traxinger, P. Breda, M. Pfitzner // *Journal of Propulsion and Power*. – 2019. – V. 35, № 4. – P. 747–764.

148. Glushkov, D.O. Numerical simulation of gel fuel gas-phase ignition by a local source of limited heat content / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A.

Strizhak, R.I. Taburchinov // *Acta Astronautica*. – 2019. – V. 163. – P. 44–53.

149. Gaydukova, O.S. Investigating regularities of gas hydrate ignition on a heated surface: Experiments and modelling / O.S. Gaydukova, S.Y. Misyura, P.A. Strizhak // *Combustion and Flame*. – 2021. – V. 228. – P. 78–88.

150. Yang, Z. An approach to estimating flame radiation in combustion chambers containing suspended-particles / Z. Yang, A. Adeosun, B.M. Kumfer, R.L. Axelbaum // *Fuel*. – 2017. – V. 199. – P. 420–429.

151. Glushkov, D.O. The gel fuel ignition at local conductive heating / D.O. Glushkov, A.G. Nigay, O.S. Yashutina // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 127. – P. 1203–1214.

152. Liu, N. Progress in research on composite cryogenic propellant tank for large aerospace vehicles / N. Liu, B. Ma, F. Liu, W. Huang, B. Xu, L. Qu, Y. Yang // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2021. – V. 143. – P. 106297.

153. Yilmaz, N. Performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with biodiesel–ethanol and biodiesel–methanol blends at elevated air temperatures / N. Yilmaz // *Fuel*. – 2012. – V. 94. – P. 440–443.

154. Li, N. Effect of the Evaluation and Mechanism Analysis of a Novel Nanohybrid Pour Point Depressant on Facilitating Flow Properties of Crude Oil / N. Li, G. Mao, Y. Liu // *Energy & Fuels*. – 2018. – V. 32, № 10. – P. 10563–10570.

155. Glushkov, D.O. Influence of heating intensity and size of gel fuel droplets on ignition characteristics / D.O. Glushkov, A.O. Pleshko, O.S. Yashutina // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2020. – V. 156. – P. 119895.

156. Glushkov, D.O. Stability of composite solid propellant ignition by a local source of limited energy capacity / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2014. – V. 50, № 6. – P. 670–675.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Yashutina (Gaidukova) O.S.** The gel fuel ignition at local conductive heating / D.O. Glushkov, A.G. Nigay // **International Journal of Heat and Mass Transfer**. – 2018. – V. 127, Part C. – P. 1203-1214.
2. **Yashutina (Gaidukova) O.S.** An experimental study of combustion of a methane hydrate layer using thermal imaging and particle tracking velocimetry methods / S.Y. Misyura, I.S. Voytkov, V.S. Morozov, A.Y. Manakov, A.V. Ildyakov // **Energies**. – 2018. – V. 11, Issue 12. – Article number 3518. – P. 1-19.
3. **Yashutina (Gaidukova) O.S.** Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, A.G.Nigay // **Journal of the Energy Institute**. – 2019. – V. 92, Issue 6. – P. 1944-1955.
4. **Yashutina (Gaidukova) O.S.** Oil-Filled Cryogels: New Approach for Storage and Utilization of Liquid Combustible Wastes / K.Y. Vershinina, D.O. Glushkov, A.G. Nigay, V.A. Yanovsky // **Industrial and Engineering Chemistry Research**. – 2019. – Vol. 58, Issue 16. – P. 6830-6840.
5. **Yashutina (Gaidukova) O.S.** Effects of the Initial Gel Fuel Temperature on the Ignition Mechanism and Characteristics of Oil-Filled Cryogel Droplets in the High-Temperature Oxidizer Medium / D.O. Glushkov, A.G. Nigay, V.A. Yanovsky // **Energy and Fuels**. – 2019. – V. 33, Issue 11. – P. 11812–11820.
6. **Gaidukova O.S.** Ignition mechanism and characteristics of gel fuels based on oil-free and oil-filled cryogels with fine coal particles / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, A.G. Nigay, V.A. Yanovsky // **Powder Technology**. – 2020. – V. 360. – P. 65-79.
7. **Gaidukova O.S.** Gas hydrate combustion in five method of combustion organization / S.Y. Misyura, A.Y. Manakov, G.S. Nyashina, V.S. Morozov, S.S. Skiba // **Entropy**. – 2020. – V. 22, Issue 7. – Article number 710.

8. **Gaidukova O.S.** The influence of key parameters on combustion of double gas hydrate / S.Y. Misyura, A.Y. Manakov, G.S. Nyashina, V.S. Morozov, S.S. Skiba, R.S. Volkov, I.S. Voytkov // **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. – 2020. – V. 80. – Article number 103396.
9. **Yashutina (Gaidukova) O.S.** Influence of heating intensity and size of gel fuel droplets on ignition characteristics / D.O. Glushkov, A.O. Pleshko // **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. – 2020. – V. 156. – Article number 119895.
10. **Gaidukova O.S.** Investigating regularities of gas hydrate ignition on a heated surface: Experiments and modelling / S.Y. Misyura, P.A. Strizhak // **Combustion and Flame**. – 2021. – V. 228. – P. 78-88.
11. **Gaidukova O.S.** Critical conditions for the ignition of a gel fuel under different heating schemes / P.A. Strizhak // **Energies**. – 2021. – V. 14. – Article number 7083.

Приложение 2

Список докладов на конференциях

1. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Исследование закономерностей и характеристик зажигания и горения капель гелеобразного топлива / А.Г. Нигай, О.С. Яшутина (Гайдукова), Д.О. Глушков // Материалы XXI Всероссийской научной конференции с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии». Томск: ТГУ, 2018. – С. 195-197.
2. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Тепломассоперенос при зажигании капли гелеобразного топлива / О.С. Яшутина (Гайдукова), А.Г. Нигай // Тезисы докладов XV Всероссийской школы-конференции молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики». Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2018. – С. 37.
3. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Утилизация горючих отходов в составе гелеобразных топлив в условиях Арктики и Антарктики / Д.О. Глушков, А.Г. Нигай, О.С. Яшутина (Гайдукова) // Сборник научных трудов международной научной конференции «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития». Томск: НИ ТПУ, 2018. – С. 194-196.
4. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Влияние начальной температуры топлива на характеристики зажигания гелеобразного топлива / Д.О. Глушков, А.Г. Нигай, О.С. Яшутина (Гайдукова) // Сборник докладов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых учёных XXXV «Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2019. – С. 100.
5. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Тепломассоперенос при зажигании капли гелеобразного топлива на основе этилового спирта / А.Г. Нигай, О.С. Яшутина (Гайдукова), Д.О. Глушков // Труды XXII Школы-семинара

- молодых ученых и специалистов под руководством акад. РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассобмена в энергетических установках». Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. – С. 159-162.
6. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Исследование характеристик тепломассопереноса при горении слоя гидрата метана с применением тепловизионного метода и РТВ / О.С. Яшутина (Гайдукова), С.Я. Мисюра // Сборник тезисов докладов XXII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством акад. РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассобмена в энергетических установках. Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. – С. 195-196.
 7. **Яшутина (Гайдукова) О.С.** Гелеобразные топлива на основе маслonaполненных криогелей / О.С. Яшутина (Гайдукова), А.Г. Нигай, Д.О. Глушков // Сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск: ТГУ, 2019. – С. 255-257.
 8. **Гайдукова О.С.** Исследование закономерностей процесса зажигания газовых гидратов на нагретой поверхности / О.С. Гайдукова, С.Я. Мисюра // Материалы III международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики». Москва: МЭИ, 2020. – С. 64-65.
 9. **Гайдукова О.С.** Характеристики процесса зажигания газового гидрата при нагреве радиационным и конвективным тепловыми потоками / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак // Сборник докладов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых учёных XXXVII «Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2021. – С. 146.
 10. **Гайдукова О.С.** Исследование закономерностей процесса зажигания газовых гидратов при кондуктивном теплообмене / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак // Сборник тезисов докладов XXIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством акад. РАН А.И. Леонтьева

«Проблемы газодинамики и тепломассобмена в энергетических установках». Екатеринбург: ИТФ УрО РАН, 2021. – С. 226-227.

11. **Гайдукова О.С.** Исследование закономерностей процесса зажигания газовых гидратов при индукционном нагреве / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак, С.Я. Мисюра // Сборник трудов III международной научной конференции «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития». Санкт-Петербург: ИТМО, 2021. – С. 32-33.
12. **Гайдукова О.С.** Закономерности процесса зажигания газовых гидратов / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак // Сборник тезисов докладов «Углекислотная экология Кузбасса». Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2021. – С. 23.
13. **Гайдукова О.С.** Численное исследование закономерностей процесса зажигания газовых гидратов / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак // Материалы Шестнадцатой всероссийской (восьмая международная) научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2021». Иваново: ИГЭУ им. В.И. Ленина, 2021. – С. 128.
14. **Гайдукова О.С.** Теоретическое исследование условий зажигания гелеобразного топлива при разных схемах нагрева / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «XII семинар вузов по теплофизике и энергетике». Сочи: Институт теплофизики СО РАН, 2021. – С. 21.
15. **Гайдукова О.С.** Зажигание газовых гидратов при разных видах теплообмена / О.С. Гайдукова, П.А. Стрижак // Тезисы докладов XI Всероссийской конференции с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения». Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2021. – С. 47.

Приложение 3**Список проектов, в выполнении которых принимала участие**

1. Грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий», соглашение № 075-15-2020-806 (2020–2022 гг.).
2. Грант РФФИ № 18–13–00031 «Разработка физических и математических моделей зажигания гелеобразных топлив в условиях, характерных для космоса, Арктики и Антарктики» (2018–2022 гг.).
3. Проект Приоритет-2030-НИП/ЭБ-006-0000-2022 «Разработка теории устойчивого зажигания и экологически эффективного сжигания газовых гидратов с целью снижения негативного воздействия энергетических установок на окружающую среду» (2022 г.).

Список наград и достижений

1. Стипендия Правительства РФ для студентов организаций, осуществляющих образовательную деятельность по образовательным программам высшего образования, имеющим государственную аккредитацию, по специальностям или направлениям подготовки, соответствующим приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики на 2016/2017 учебный год.
2. Стипендия Правительства РФ для аспирантов организаций, осуществляющих образовательную деятельность по образовательным программам высшего образования, имеющим государственную аккредитацию, по специальностям или направлениям подготовки, соответствующим приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики на 2019/2020 учебный год осенний семестр.
3. Стипендия Правительства РФ для аспирантов организаций, осуществляющих образовательную деятельность по образовательным программам высшего образования, имеющим государственную аккредитацию, по специальностям или направлениям подготовки, соответствующим приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики на 2019/2020 учебный год весенний семестр.
4. Стипендия Президента РФ для аспирантов организаций, осуществляющих образовательную деятельность по образовательным программам высшего образования, имеющим государственную аккредитацию, по специальностям или направлениям подготовки, соответствующим приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики на 2020/2021 учебный год.

Список актов об использовании результатов

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

и трансферу технологий

д.ф.-м.н.

Сухих Л.Г.

«12» 12 2021 г.



А К Т

об использовании результатов диссертационной работы

Гайдуковой Ольги Сергеевны

«Зажигание газовых гидратов и гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах» при выполнении научного проекта, реализуемого сотрудниками Томского политехнического университета

Представленные результаты диссертационной работы Гайдуковой Ольги Сергеевны «Зажигание газовых гидратов и гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, были использованы при реализации крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития в рамках подпрограммы «Фундаментальные научные исследования для долгосрочного развития и обеспечения конкурентоспособности общества и государства» государственной программы Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий» (№ 075-15-2020-806, соглашение № 13.1902.210014). Полученные при выполнении диссертационного исследования сведения об условиях и интегральных характеристиках зажигания газовых гидратов, а также гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах, с использованием наиболее перспективных схем нагрева, позволяют расширить номенклатуру сырьевой базы, особенно в регионах с экстремальными климатическими условиями, а также обеспечить пожаровзрывобезопасность и улучшение экологической обстановки вблизи теплоэнергетических объектов.

В рамках научного проекта № 075-15-2020-806 (соглашение № 13.1902.210014) за период 2020-2021 г. опубликованы 4 совместных статьи в международных журналах (Combustion and Flame, Energies), индексируемых в международных базах Scopus and Web of Science.

Руководитель проекта № 075-15-2020-806

(соглашение № 13.1902.210014)

д.ф.-м.н., профессор, профессор ИШЭ ТПУ  Кузнецов Г.В.

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИИЭ ТПУ

к.т.н., доцент

Матвеев А.С.

«04» 12 2021 г.

А К Т

об использовании результатов диссертационной работы

Гайдуковой Ольги Сергеевны

«Зажигание газовых гидратов и гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах» в образовательном процессе, реализуемом

сотрудниками Научно-образовательного центра

И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики НИ ТПУ

Представленные в диссертационной работе Гайдуковой Ольги Сергеевны результаты экспериментальных и теоретических исследований заслуживают внимания и приняты к рассмотрению в качестве рекомендаций по усовершенствованию технологий зажигания газовых гидратов и гелеобразных топлив. Особый интерес, по мнению сотрудников НОЦ И.Н. Бутакова, представляют результаты теоретических исследований основных особенностей и механизмов зажигания и горения искусственных газовых гидратов, а также гелеобразных топлив с использованием наиболее перспективных схем нагрева.

Разработан подход к изучению характеристик зажигания конденсированных веществ на примере газовых гидратов и гелеобразных топлив. На основе экспериментальных закономерностей взаимосвязанных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования сформулированы физические и математические модели зажигания газового гидрата и гелеобразного топлива и проведены исследования в условиях, типичных для энергетических приложений и двигателей различных установок.

Настоящий акт подтверждает, что выводы и практические рекомендации, приведенные в диссертационной работе Гайдуковой О.С., используются при разработке образовательных курсов с целью обучения магистрантов постановкам численного решения группы задач в области применения сложных топливных систем, перспективных способов зажигания и сжигания топлив. В частности, при разработке пособия для дисциплины в рамках магистерского профиля автоматизации теплоэнергетических процессов:

- формулировки физических постановок, математических моделей процессов зажигания газовых гидратов и гелеобразного топлива при кондуктивной, конвективной и радиационной схемах нагрева с соответствующими допущениями;

- результаты моделирования в виде распределений и функций, сопоставления результатов моделирования и соответствующих экспериментальных данных;
- рекомендации по использованию результатов выполненных исследований для развития техники и технологий, повышения пожаровзрывобезопасности энергетических производств.

Целесообразно также отметить, что результаты диссертационных исследований стали основанием для актуализации содержания дисциплины «Моделирование тепловых процессов», направленной на обучение аспектам применения математического моделирования теплофизических процессов для решения сложных научно-исследовательских и инженерных задач магистрантов, обучающихся по направлению «Теплоэнергетика и теплотехника», что подтверждается опубликованием учебного пособия «Численное моделирование физико-химических процессов».

Заведующий кафедрой - руководитель
научно-образовательного центра И.Н. Бутакова
на правах кафедры
д.т.н., профессор

 Заворин А.С.

УТВЕРЖДАЮ

Главный энергетик

И.С. Обьедков

« 15 » 12 2021 г.



А К Т

о практическом использовании результатов
диссертационной работы
Гайдуковой Ольги Сергеевны

В результате рассмотрения материалов и результатов диссертационной работы Гайдуковой О.С. «Зажигание газовых гидратов и гелеобразных топлив, хранящихся при криогенных температурах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, комиссией в составе:

- Обьедков И.С. – главный энергетик – начальник ОГЭ,
- Шнайдер А.В. – начальник ОЖКО СЭЗиС,
- Высокоморный В.С. – начальник СЭЗиС

был составлен настоящий акт, свидетельствующий о следующем:

1. Результаты диссертационной работы Гайдуковой О.С. признаны актуальными, полезными с практической точки зрения развития современных представлений о процессах зажигания альтернативных видов топлива: газовых гидратов и гелеобразного топлива.

2. Полученные аппроксимационные зависимости применимы для обоснования правомерности выбора технологических условий воспламенения перспективных гелеобразных топлив и гидратов с разным компонентным составом.

3. Сформулированные теоретические следствия позволили сформировать перечень правил пожарной безопасности эксплуатации объектов по добыче топливных компонентов, приготовления топливных составов, их хранения и транспортировки.

4. Заключение и выводы диссертационной работы в виде практических рекомендаций переданы для проработки соответствующим подразделениям ООО «Газпром трансгаз Томск», которые в перспективе будут задействованы в реализации новых технологий топливно-энергетического комплекса.

Председатель комиссии

Члены комиссии:

Обьедков И.С.

Шнайдер А.В.

Высокоморный В.С.