

раметрах, соответствующих рис. 3, *з* ( $Le = 0$ ), высокотемпературный режим находится в области, настолько отдаленной от границы устойчивости, что колебания скорости и температуры носят неупорядоченный и сильно релаксационный характер. Небольшие теплотери легко приводят к тому, что во время депрессии высокотемпературный режим свалится на низкотемпературный. Для этих же значений параметров проведенные расчеты при  $Le = 1$  показали, что высоко- и низкотемпературные режимы существуют и являются устойчивыми (рис. 3, *б*).

Существование промежуточного режима, который абсолютно неустойчив, сказывается на характере выхода на стационарный режим распространения. Существует промежуточная температура зажигания  $\Theta_*$ , дающая возможность инициирования волны горения, где превращение вещества идет в промежуточном режиме. Последний может существовать конечное время, прежде чем перейти на низко- или высокотемпературный режим превращения вещества. Это время во многом определяется кинетическими параметрами задачи.

Таким образом, вывод о возможной потере устойчивости крайних режимов при  $Le = 0$  и абсолютной потере устойчивости промежуточного режима при  $Le = 0; 1$ , полученный методом малых возмущений, полностью получил численное подтверждение. Возможная неустойчивость и вырождение сильно влияют на параметрическую область неединственности в сторону ее уменьшения. Характер колебаний температуры и скорости фронта горения при высоко- или низкотемпературном режиме распространения идентичен автоколебаниям при распространении неустойчивой волны горения с одностадийной экзотермической реакцией.

Из проведенного анализа можно сделать вывод, что нестационарные явления существенно влияют на распространение волны горения в системах последовательных реакций. При проведении физических экспериментов, подтверждающих возможность существования неединственности стационарных режимов, необходимо их детально учитывать.

Авторы благодарят К. Г. Шкадинского за обсуждение работы и ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4, 897.
2. Т. П. Ивлева, П. М. Кришеник, А. Г. Мержанов и др. Хим. физика, 1983, 9, 1259.
3. М. Б. Боровиков, И. А. Буровой, У. И. Гольдшлегер. Докл. АН СССР, 1983, 272, 2, 237.
4. Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин, ФГВ, 1984, 20, 3, 17.
5. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.
6. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев, Л. А. Жукова. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черногоровка, 1980.
7. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович. УМН, 1971, 26, 2, 115.
8. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
9. Г. М. Махвладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5, 51.
10. К. Г. Шкадинский, А. К. Филоненко. ФГВ, 1969, 5, 1, 80.
11. А. П. Алдушин, С. И. Худяев, Я. Б. Зельдович. Распространение пламени по реагирующей газовой смеси. Препринт ИХФ АН СССР, Черногоровка, 1979.
12. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Хим. физика, 1982, 7, 986.

Поступила в редакцию 2/VII 1985

#### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

*С. Н. Веселов, Л. А. Заключьминский, Ю. Е. Маркачев*

(Москва)

1. В настоящее время в связи с исследованием и разработкой МГД-генератора на продуктах сгорания мелкой угольной пыли (характерный размер частиц  $r_p \leq 100$  мкм) в воздухе [1] настоятельно встал вопрос о проведении численного моделирования двухфазного течения в канале

продуктов горения частиц углерода при характерных параметрах торможения  $p_0 \sim 10^6$  Па,  $T_0 \sim 3000$  К с учетом неравновесных газофазных, гетерогенных химических реакций и межфазных процессов тепло- и массообмена.

Горение частицы углерода — сложный физико-химический процесс, определяемый кинетикой горения на поверхности, процессом внутреннего реагирования и диффузионным переносом компонентов окружающей частицы газовой смеси к ее поверхности [2—6]. Имеется обширный экспериментальный материал, отражающий взаимодействие углерода с кислородом и другими газами в различных температурных и концентрационных условиях [4, 6].

В работах [2—6] указывается, что для частиц с  $r_p < 100$  мкм можно пренебречь внутренним реагированием и рассматривать только режим внешнего реагирования. В этом случае существенными представляются как химическая, так и газодинамическая стороны явления. Наиболее строгий с точки зрения газодинамики анализ горения изолированной сферической частицы углерода, падающей в горячем воздухе, можно найти в работе [7], где проведено численное моделирование процесса горения частицы в рамках нестационарных трехмерных уравнений Навье — Стокса и чрезвычайно упрощенной химической модели горения.

Достаточно строгий с точки зрения химии процесс анализа горения частицы углерода (угля) проведен в [5], где, однако, рассматривалась упрощенная газодинамическая картина горения — сферически симметричное растекание продуктов сгорания с учетом диффузии. Квазистационарное сферически симметричное диффузионное горение частицы углерода с учетом конвективного переноса продуктов сгорания, вызванного постепенным выгоранием частицы, замороженной или равновесной химической кинетикой рассмотрено в работах [8, 9].

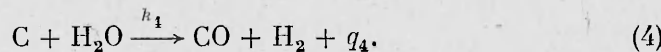
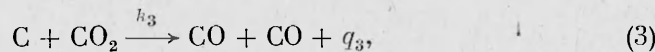
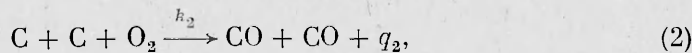
Даже в наиболее простых из перечисленных случаев совместного рассмотрения газодинамики и химии горения частицы углерода речь идет об интегрировании системы обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с малым параметром при старшей производной и нелинейным источником членом, что представляет значительные математические трудности.

В рассматриваемом случае ситуация упрощается необходимостью анализа горения мелких частиц ( $r_p \leq 100$  мкм). При горении таких частиц, как известно [2—6], преобладает кинетический режим горения. Поэтому, по-видимому, оправдан упрощенный учет диффузионного подвода окислителя, заключающийся в использовании вместо кинетической константы скорости гетерогенной реакции  $k$  эффективной константы скорости  $k^{эф}$ , определяемой как

$$k^{эф} = 1/(1/k + 1/\alpha_d),$$

где  $\alpha_d$  — коэффициент диффузионного обмена [2]. Введение такого упрощения наряду с предположениями о стационарности и квазиодномерности течения позволяет сформулировать достаточно простую математическую модель рассматриваемого течения, сводящуюся к решению задачи Коши для жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

2. В настоящей работе принято, что при высокотемпературном горении углерода в воздухе ( $T \sim 1500—3000$  К) на поверхности частицы происходят следующие односторонние гетерогенные реакции [2, 11]:



Реакция (4) добавляется при рассмотрении горения углерода во влажном воздухе. Реакции (1), (2) — экзотермические,  $q_1 = 395$ ,  $q_2 = 220$  кДж/моль; (3), (4) — эндотермические,  $q_3 = -175$ ,  $q_4 = -132$  кДж/моль [10]. В целом процесс горения может идти со значительным выделением энергии. Константы скоростей реакций (1)–(4) заимствованы из работы [11].

В результате гетерогенных химических реакций масса  $m_p$  и полная энтальпия  $H_p$  отдельной частицы углерода будут изменяться с течением времени согласно уравнениям:

$$\frac{dm_p}{dt} = S_p \bar{\omega}_C (k_i^{\text{эф}}, F_i), \quad (5)$$

$$\frac{dH_p}{dt} = S_p \rho Q + S_p \alpha (T - T_p) - S_p \sigma_0 \varepsilon \varphi (T_p^4 - T_w^4), \quad (6)$$

$$\bar{\omega}_C = -\mu_C \rho (k_1^{\text{эф}} F_{O_2} + 2k_2^{\text{эф}} F_{O_2} + k_3^{\text{эф}} F_{CO_2} + k_4^{\text{эф}} F_{H_2O}), \quad (7)$$

$$Q = k_1^{\text{эф}} F_{O_2} [h_{O_2}(T) - h_{CO_2}(T_p)] + k_2^{\text{эф}} F_{O_2} [h_{O_2}(T) - 2h_{CO}(T_p)] + k_3^{\text{эф}} F_{CO_2} [h_{CO_2}(T) - 2h_{CO}(T_p)] + k_4^{\text{эф}} F_{H_2O} [h_{H_2O}(T) - h_{CO}(T_p) - h_{H_2}(T_p)], \quad (8)$$

Здесь  $H_p = m_p h_C / \mu_C$ ;  $\mu_i$ ,  $h_i$ ,  $F_i$  — мольные масса, полная энтальпия, массовая концентрация  $i$ -го компонента двухфазной среды соответственно;  $\rho$  — плотность газовой фазы;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $\sigma_0$  — постоянная Больцмана;  $T$  и  $T_p$  — температура газа и частицы соответственно. Два последних члена в уравнении (6) описывают теплообмен конвекцией и излучением. В расчетах принималось, что температура стенки  $T_w = 300$  К, а произведение степени черноты частицы на коэффициент облученности  $\varepsilon \varphi = 0,7$  [5].

Считаем, что при движении изменяющейся по массе частицы в газовом потоке на нее действует только сила сопротивления  $F_D$ , возникающая в результате появления разности скоростей движения газа  $u$  и частицы  $u_s$ , и что унос массы в случае горения происходит одинаково во все стороны, так что результирующая реактивная сила равна нулю. В этом случае уравнение движения тела переменной массы Мещерского запишется в виде

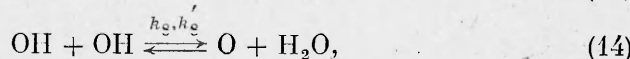
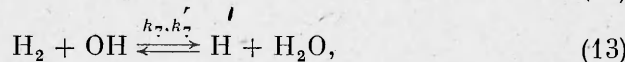
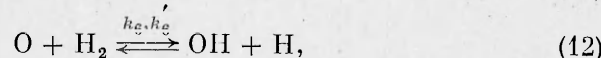
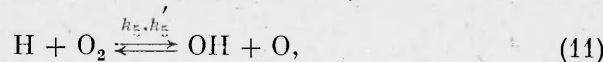
$$m_p \frac{du_s}{dt} = F_D \quad (9)$$

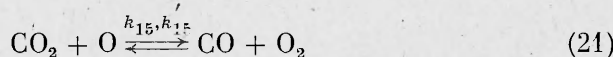
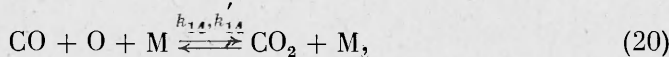
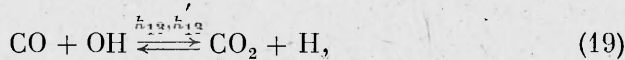
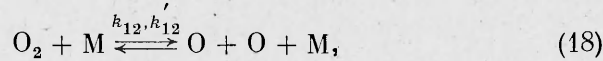
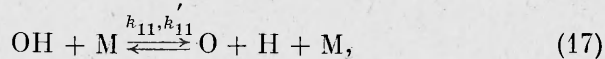
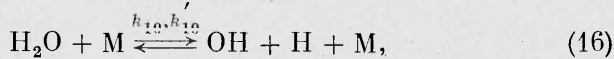
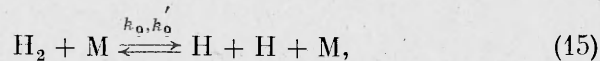
или

$$\frac{du_s}{dt} = \varphi_1 (u - u_s), \quad (10)$$

где функция взаимодействия  $\varphi_1$  выражается через числа Маха  $M$  и Рейнольдса  $Re$  относительного движения по формулам, приведенным в [12–14] для случая обтекания частицы неизменных размеров.

3. Предполагаем, что высокотемпературные продукты горения углерода во влажном воздухе содержат в заметных количествах следующие компоненты:  $M = O, O_2, H, H_2, H_2O, OH, N, N_2, NO, CO, CO_2$  [15]. Считаем, что между этими составляющими газовой фазы могут происходить следующие элементарные реакции, характерные для процессов горения водорода в воздухе и окиси углерода во влажном воздухе:





Ответственной за появление атомов N и окисла NO будем считать реакцию



Значения констант скоростей прямых  $k_i$  и обратных  $k'_i$  реакций заимствованы из работ [16—18].

4. Рассмотрим стационарное квазиодномерное двухфазное монодисперсное течение в канале (с площадью поперечного сечения  $A(x)$ ) продуктов горения аэрозвеси углерода, предполагая, что двухфазная монодисперсная среда является двухскоростной и двухтемпературной, частицы равномерно распределены по всему объему газа с условной плотностью частиц  $\rho_s$ , давление  $p$  создается только газом, частицы не взаимодействуют между собой и со стенками сопла, вязкие силы проявляются только при взаимодействии частиц с газом [12—14]. В рамках перечисленных допущений можно записать уравнения неразрывности для потока газа, двухфазной среды и каждого компонента газа

$$\frac{d}{dx} (\rho u A) = -A \omega'_c, \quad (23)$$

$$\frac{d}{dx} (\rho u A + \rho_s u_s A) = 0, \quad (24)$$

$$\frac{d}{dx} (\rho u A F_i) = A \omega_i, \quad (25)$$

а также уравнения импульса и энергии для двухфазной среды

$$\frac{d}{dx} (\rho u A u + \rho_s u_s A u_s) = -A \frac{d p}{d x}, \quad (26)$$

$$\frac{d}{d x} (\rho u A H + \rho_s u_s A H_s) = 0. \quad (27)$$

Заметим, что  $\omega'_c = \beta \omega_c$ , а реагирующая поверхность частиц сферической формы в единице объема имеет вид  $\beta = 3 \rho_s / (r_p / \rho_p)$ , где  $\rho_p$  — плотность углерода. Выражения для  $\omega_i$  в явном виде выписываться не будут в виду их громоздкости (в программе численного моделирования рассматриваемого течения, написанной на алгоритмическом языке FORTRAN-IV, это делается автоматически с помощью специально разработанной Л. В. Проворовым и авторами программы генерации текста правых частей уравнений химической кинетики, написанной на алгоритмическом языке РЕФАЛ). Отметим лишь, что в случае бимолекулярных реакций выражения для  $\omega_i$  будут содержать члены вида  $\rho^2 k_{(2)} F_i F_j$ , а для тримолекулярных реакций — члены вида  $\rho^3 k_{(3)} F_i F_j F_k$  (если это необходимо, то в  $\omega_i$  входят  $\omega'_i$  — результат действия гетерогенных реакций (1) — (4)).

Система (5), (6), (22) — (26) замыкается соотношениями

$$p = \rho R_0 \sum_M F_M, \quad (28)$$

$$H = \sum_M h_M F_M + u^2/2, \quad H_s = \frac{h_C}{\rho_C} + \frac{u^2}{2}. \quad (29)$$

Здесь  $R_0$  — универсальная газовая постоянная. Выражения для мольных энтальпий отдельных компонентов  $h_M$ ,  $h_C$  с учетом энтальпий образования аппроксимировались по табличным данным [10] методом наименьших квадратов квадратичными трехчленами вида

$$h_M = a_M + b_M T + c_M T^2, \quad h_C = a_C + b_C T_p + c_C T_p^2. \quad (30)$$

Вспомогательные соотношения, связывающие такие величины, как  $\varphi_1$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha_p$  с параметрами потока, приведены в [12, 13].

5. Решаемая система, полученная преобразованием (5), (6), (22) — (26), имеет вид

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = \Phi(\vec{Y}), \quad (31)$$

где вектор решения  $\vec{Y} = [W, \bar{r}_p, u, u_s, \bar{H}_p, F_M]^T$  имеет размерность  $N = 15$  (концентрация азота определялась по вычисленным концентрациям остальных компонентов). Здесь  $W = (\rho_s u_s A) / (\rho u A)$  — относительный расход твердой фазы;  $\bar{r}_p$ ,  $\bar{H}_p$  — отнесенные к начальным значениям радиус и энтальпия частицы.

Система (31) — жесткая [19], поскольку описывает физико-химические процессы, происходящие на существенно разных характерных интервалах времени. Численное интегрирование ее осуществлялось с помощью программы STIFF [20], реализующей метод Гира [19]. Замечено, что эффективность счета в ряде случаев существенно возрастает при модернизации использованной программы STIFF в соответствии с рекомендациями работ [21, 22].

Для тестирования разработанной программы численного моделирования рассматривалось изобарическое горение аэрозвеси углерода. В воздух, находящийся при  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 40^5$  Па, вводились холодные ( $T_{p0} = 300$  К) частицы углерода сферической формы радиуса  $r_p = 1$  мкм (100 мкм) в количестве, соответствующем  $W = 0,1$ . На рис. 1 приведены результаты расчета. Видны основные особенности горения углеродной частицы в атмосфере окислителя, а именно наличие стадий прогрета частицы, индукции зажигания, интенсивного сгорания и догорания в газовой фазе. Времена горения частиц  $\tau \approx 15$  и  $\sim 100$  мкс для частиц радиусом 1 и 100 мкм соответственно удовлетворительно согласуются с результатами работ [5, 7—9].

6. Для исследования высокотемпературного горения мелких частиц углерода при повышенном давлении рассматривались следующие варианты изобарического течения в канале:  $T_0 = 2500$  К,  $p_0 = 10^6$  Па,  $W = 0,1$ ,  $T_{p0} = 300$  К,  $r_p = 1$  мкм (вариант I) и  $r_p = 10$  мкм (вариант II). В обоих случаях созданная модель показывает аномально высокие температуры частиц  $T_p > 4000$  К и нереально малые времена их полного сгорания

(см. данные рис. 2, а, б при  $\gamma = 0$ ). Для понижения  $T_p$  можно предположить, что либо происходит существенная сублимация частиц, либо часть энергии, выделяемой в экзотермических гетерогенных реакциях, может быть выделена с продуктами реакции непосредственно в газовую фазу, а не идет полностью, как записано в уравнениях (6), (8), в частицу, интенсивно нагревая ее и затем уже за счет теплообмена и излучения нагре-

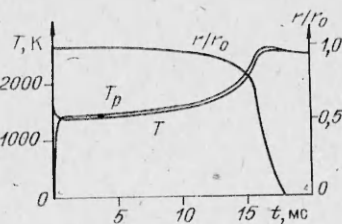


Рис. 1.

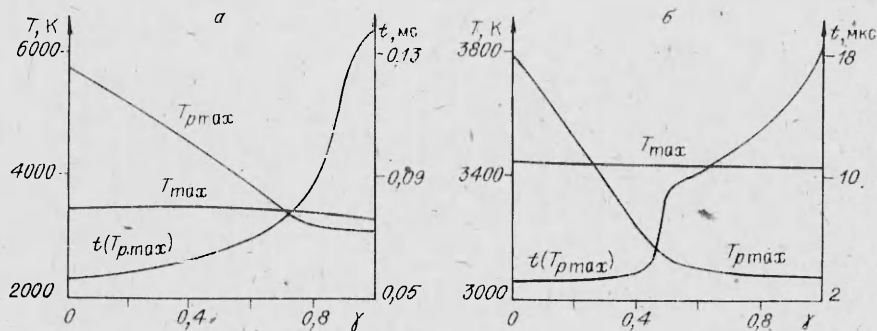


Рис. 2.

вая газ. Результаты работ [23, 24] свидетельствуют в пользу того, что лишь малая доля химической энергии экзотермических гетерогенных реакций идет в кристаллическую решетку, основная же ее часть выделяется в газ в виде колебательной, вращательной и поступательной энергии. Для учета влияния передачи части химической энергии экзотермических гетерогенных реакций непосредственно в газовую фазу на процесс горения видоизменим выражение для  $Q$  (8):

$$\bar{Q} = Q - (\gamma_1 Q_1 + \gamma_2 Q_2),$$

где  $Q_1 = F_{O_2} [h_C(T_p) + h_{O_2}(T) - h_{CO_2}(T_p)]$ ;  $Q_2 = 2F_{O_2} [h_C(T_p) + \frac{1}{2}h_{O_2}(T) - h_{CO}(T_p)]$ ;  $\gamma_1, \gamma_2$  — доли химической энергии, выделяемой непосредственно в газ в результате реакций (1), (2) соответственно. В силу отсутствия более детальной информации, в комментируемых ниже расчетах принималось  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ,  $0 \leq \gamma \leq 1$ .

В расчетах при каждом фиксированном  $\gamma$  регистрировалась максимальная температура частицы  $T_{p \max}$ , время ее достижения  $t(T_{p \max})$  (приблизительно соответствует времени сгорания частицы), максимальная температура газа  $T_{\max}$ , а также массовые концентрации  $CO_2$  и  $CO$  в момент  $t(T_{p \max})$ .

На рис. 2, а, б приведены зависимости  $T_{p \max}(\gamma)$ ,  $t(T_{p \max})$ ,  $T_{\max}(\gamma)$  для вариантов I, II соответственно. В процессе горения частиц с  $r_p = 1$  мкм  $c_{CO}(T_{p \max}) \simeq 0,16$ ,  $c_{CO_2}(T_{p \max}) \simeq 0,8$ , а при  $r_p = 10$  мкм  $c_{CO}(T_{p \max}) \simeq 0,115$ ,  $c_{CO_2}(T_{p \max}) \simeq 0,153$  при любых  $0 \leq \gamma \leq 1$ .

Видно, что при выделении в газ в виде тепла заметной части химической энергии экзотермических гетерогенных реакций ( $\gamma > 0,5$ ), удается избежать переального перегрева частиц, при котором происходила бы заметная сублимация углерода. Поэтому можно допустить оценку  $\gamma \geq 0,5$  (что качественно согласуется с результатами [24]) в качестве приемлемой доли химической энергии экзотермических гетерогенных реакций, выделяемой непосредственно в газовую фазу. Следует заметить, что при менее интенсивном горении частиц (большие их размеры, меньшие температура и давление) влияние  $\gamma$  на процесс горения незначительно, вследствие чего, по-видимому, оно не отмечено в известных нам работах по горению частиц углерода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Батенин и др. Тр. Восьмой междунар. конф. по МГД-преобразованию энергии. Т. 1. М., 1983.
2. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрий. Горение углерода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
3. Б. В. Канторович. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
4. Реакции углерода с газами/Под ред. Е. С. Головиной. М.: ИЛ, 1963.
5. Т. В. Виленский, Д. М. Хзмалин. Динамика горения пылевидного топлива (Исследование на ЭВМ). М.: Энергия, 1978.
6. Е. С. Головина. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Атомиздат, 1983.

7. E. J. Kansa. J. Comp. Phys., 1981, 42, 152.
8. P. A. Libby, T. R. Blake. Comb. Flame, 1979, 36, 139.
9. P. A. Libby, T. R. Blake. Comb. Flame, 1981, 41, 123.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. акад. В. П. Глушко. М.: Наука, 1982.
11. Основы практической теории горения/Под ред. В. В. Померанцева. Л.: Энергия, 1973.
12. Л. Е. Стернин. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение, 1974.
13. Л. Е. Стернин и др. Двухфазные моно- и полидисперсные течения газа с частицами. М.: Машиностроение, 1980.
14. S. C. Hunter, S. S. Chevry, J. R. Kligel. AIAA Paper, № 2041, 1981.
15. В. М. Хайлов. Химическая релаксация в соплах реактивных двигателей. М.: Машиностроение, 1975.
16. D. L. Baulch et al. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol. I—III. London, 1972—1976.
17. M. C. Lin, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1969, 50, 8, 3377.
18. G. Dixon-Lewis, D. J. Williams.— In: Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 17. Amsterdam, 1977.
19. C. W. Gear. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. N. Y., 1971.
20. А. Ю. Захаров, В. Н. Турчанинов. STIFF-программа для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Препринт ИПМ АН СССР, 1977, № 5.
21. W. H. Enright. ACM Transaction of Mathematical Software, 1978, 4, 127.
22. L. F. Shampine. J. of Computational Phys., 1984, 54, 1, 74.
23. J. M. White. Science, 1982, 218, 4571, 429.
24. J. C. Tully. J. Chem. Phys., 1980, 73, 12, 6333.

*Поступила в редакцию 6/II 1985,  
после доработки — 22/VII 1985*

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И МЕТАНА

*В. Я. Басевич, В. П. Володин, С. М. Козарко, Н. И. Перегудов  
(Москва)*

Химические реакции в зоне горения пламени определяют скорость, величину энергосвободы и состав выбрасываемых продуктов, в том числе экологически вредных (NO, CO, углеводороды). Между тем как в теоретическом, так и в экспериментальном плане вопрос о влиянии турбулентности на протекание реакций в пламени остается нерешенным [1]. Увеличенный перенос тепла и вещества из-за турбулентности должен снижать максимумы и градиенты концентраций промежуточных продуктов, включая активные центры реакции, но одновременно могут создаваться оптимальные условия для протекания реакции по соотношению компонентов и температуре.

Численный анализ химической кинетики с помощью системы уравнений для мгновенных параметров горения со статистическим моделированием турбулентного поля скоростей, в принципе, позволяет подойти к решению рассматриваемого вопроса. Однако применение сложного кинетического механизма даже в двумерном приближении [2] (не говоря о трехмерном) потребовало бы чрезмерных затрат машинного времени. Поэтому кинетические расчеты ниже производятся на основе одномерного подхода [3, 4]. При всей своей ограниченности он обладает важным преимуществом — возможностью описания реального сложного химического процесса в турбулентной среде без введения каких-либо эмпирических соотношений.

В простейшей постановке квазистационарные уравнения баланса энергии и вещества при пренебрежении средним движением в приближе-