

**КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КИСЛОРОДНЫХ ПЛАМЕН ВОДОРОДА
И ОКСИ УГЛЕРОДА**

В. Я. Басевич, С. М. Когарко

(Москва)

Для анализа сложных явлений горения с учетом всей совокупности цепных процессов в пламени метод расчета на электронных вычислительных машинах является, по-видимому, единственно возможным. Поэтому важно на простых примерах оценить точность этого метода, которую можно получить при использовании известных констант скоростей реакций, имея в виду, что их различие в некоторых случаях достигает большой величины. В этом направлении уже появился ряд работ, например [1—3].

В работе [4] для условий распространения пламени в водородо-кислородной смеси были сделаны расчеты концентраций стабильных и промежуточных веществ, и вычисленная скорость горения водорода сопоставлялась с опытной, полученной по измеренному профилю температур. Это было сделано для одного выбранного состава смеси и при одном давлении, причем из известных констант скоростей элементарных реакций можно было подобрать те, которые наиболее точно описывают опытную скорость тепловыделения.

Целью настоящей работы было определить, с какой точностью, сохраняя неизменными константы скоростей реакций, можно описать скорость горения в пламени для смесей разных составов, в том числе для окиси углерода, и для разных давлений. К сожалению, их нельзя было сильно варьировать, так как использовавшийся метод измерения температурного профиля зоны реакции пригоден только для небольших скоростей распространения пламени и относительно низких температур и давлений, когда зона реакции еще достаточно широка.

МЕТОДИКА

Опытами предусматривалось измерение нормальных скоростей распространения пламени в сферической бомбе с центральным зажиганием и осциллографическая регистрация температур в зоне горения с помощью платинового термометра сопротивления, имеющего нить диаметром 3 м. Использовалась установка и методика, подробно описанная в [4].

Скорость пламени определялась либо обычным способом, по видимой скорости распространения (для чего один термометр сопротивления перемещался в разные положения или устанавливались три термометра), либо рассчитывалась по одному измеренному температурному профилю.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И РАСЧЕТЫ

В опытах использовались сферические бомбы объемом 1,44; 1,6; 2,8 и 10,3 л. Начиная с радиуса 15—20 мм и до половины радиуса, наблюдается постоянство скорости распространения пламени. Увеличение объема бомбы позволяет увеличивать и расстояние от источника зажигания до термометра сопротивления на участке сгорания, когда еще нет заметного увеличения давления. Результаты регистраций в бомбах 1,44—2,8 л близки, а в бомбе большего размера на начальном участке проявляются конвективные явления, что связано, видимо, с уменьшением сопротивления подъему горячей сферы продуктов реакции.

На рис. 1 представлен образец записи температуры во фронте пламени водородо-кислородной смеси. Аналогичные записи были получены при давлении 50 мм рт. ст. для смесей с содержанием водорода от 6,9 до 18%, однако при содержании водорода > 12,5% начинается регулярное снижение регистрируемых конечных температур сгорания (аналогичные наблюдения были сделаны в [5]), хотя хроматографический анализ продуктов сгорания не указывал на снижение полноты сгорания, одновременно начинались появляться признаки инерционности записи, поэтому такие составы смесей не рассчитывались.

Для смесей с содержанием водорода < 12,5% минимальное давление зажигания искрой (0,45 Дж) составляло 25 мм рт. ст., а максимальное около 100 мм рт. ст. Аналогично ведут себя и тройные смеси водорода, окиси углерода и кислорода. Этими составами смеси и давлениями и ограничиваются условия, для которых производились эксперименты и кинетические расчеты.

В расчетах использовалась программа, позволявшая интегрировать систему шести дифференциальных уравнений, представляющих баланс вещества в зоне пламени для H_2 , OH , H , O , HO_2 и CO :

$$\frac{d}{dx} \left(D_j \rho \frac{dn_j}{dx} \right) - U \rho_0 \frac{dn_j}{dx} + \sum W_{ij} = 0, \quad (1)$$

где x — координаты; D_j — коэффициент диффузии; ρ — плотность; n — концентрация; U — нормальная скорость; W_{ij} — скорость реакции с участием вещества, получающегося или расходуемого (j — индекс вещества, i — индекс реакции, 0 относится к начальным условиям).

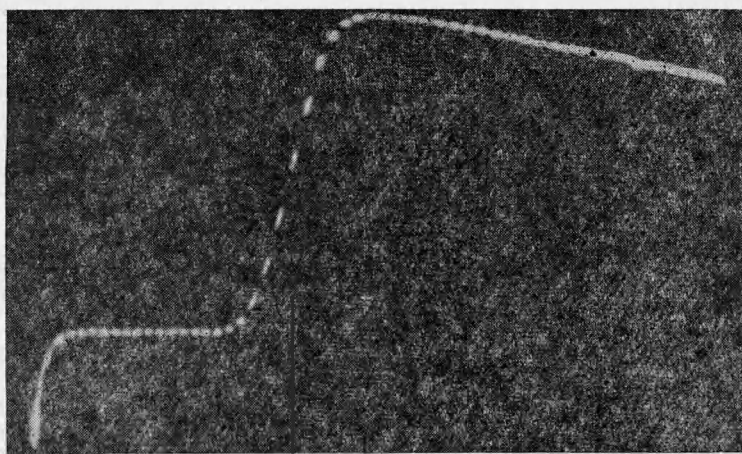


Рис. 1. Образец записи температуры в зоне пламени. Смесь 7,2% H_2 и 92,8% O_2 , давление 50 мм рт. ст.

Так как вычисления делались для бедных смесей, баланс O_2 не рассчитывался и принималось, что $[O_2] = [O_2]_0 T_0/T$.

Решение представлялось в виде профилей концентраций по зоне реакции. Интегрирование производилось на отрезке с заданным температурным профилем, правая граница которого соответствовала точке максимума температуры, а левая несколько отстояла от начала зоны реакции. Благодаря использованию измеренного температурного профиля более точно фиксируются условия протекания реакций и отпадает необходимость в решении уравнения теплового баланса. Использувавшиеся в расчете температурные профили брались непосредственно по регистрациям без поправки на тепло рекомбинации атомов и радикалов на нити, так как сами поправки малы и не точны из-за недостаточности сведений по коэффициентам рекомбинации.

Уравнение теплового баланса во фронте пламени имеет вид

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - C_p U \rho_0 \frac{dT}{dx} + q W_T = 0, \quad (2)$$

где λ — коэффициент теплопроводности; T — температура; C_p — теплоемкость при постоянном давлении; $q W_T$ — объемная скорость тепловыделения ($q W_T = \sum q_i W_{ij}$, q_i — тепловой эффект элементарного акта). В самом начале зоны пламени величина $q W_T$ пренебрежимо мала, поэтому

$$U = \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) / C_p \rho_0 \frac{dT}{dx}. \quad (3)$$

Вычисляя в нескольких точках по температурному профилю значения производных и используя справочные данные по λ , C_p и ρ_0 , можно определить величину нормальной скорости пламени U . Полученные таким способом U близки к определенным по видимой скорости пламени и использовались в расчете.

Граничные условия задавались в виде концентраций на обоих концах отрезка; на левой холодной границе они соответствовали начальному составу смеси, а на правом горячем брались из расчетов равновесия. Хотя истинные концентрации атомов кислорода, гидроксила и водорода здесь выше, как было выяснено в работе [4], влияние граничных условий существенно лишь на небольшом участке в конце зоны горения.

Коэффициенты диффузии были взяты те, которые использовались ранее [4]: для 50 мм рт. ст. и $T = 293^\circ \text{K}$ $D_{H_2} = D_H = 9,3$, $D_{OH} = D_O = 3,3$, $D_{HO_2} = 2,7 \text{ см}^2/\text{сек}$. Коэффициент диффузии CO для этих же условий, согласно данным [6], принят равным $D_{CO} = 2,7 \text{ см}^2/\text{сек}$. Механизм окисления H_2 и CO (1—3, 6—8, 21, 23) [7] был дополнен рекомбинационными процессами (11—13):

1. $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$, $K_1 = 1,64 \cdot 10^{-10} \exp(-1000/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [8],
2. $H + O_2 \rightarrow OH + O$, $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-10} \exp(-15900/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [9],
3. $O + H_2 \rightarrow OH + H$, $K_3 = 4,1 \cdot 10^{-12} \exp(-7700/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [10],
6. $H + O_2 + M \rightarrow H_2O + M$, $K_6 = 10^{-33} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$,
7. $HO_2 + H \rightarrow 2 OH$, $K_7 = 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [11],

8. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$, $K_8 = 3 \cdot 10^{-12} \exp(-24000/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [12]
21. $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, $K_{21} = 4,83 \cdot 10^{-12} \exp(-5700/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [13],
 $K_{21} = 3,8 \cdot 10^{-11} \exp(-10300/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [14],
23. $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, $K_{23} = 1,6 \cdot 10^{-13} \exp(-3800/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [13],
 $K_{23} = 1,66 \cdot 10^{-14} \exp(-4000/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ [15],
11. $\text{OH} + \text{OH} + \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \text{обрыв}$, $K_{11} = 2 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ [16],
12. $\text{H} + \text{H} + \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \text{обрыв}$, $K_{12} = 4 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ [17],
13. $\text{O} + \text{O} + \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \text{обрыв}$, $K_{13} = 3 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ [18].

K_6 , согласно [12], с изменением состава смеси несколько меняется, и здесь принято одно из вероятных значений.

В этом механизме учтены не все реакции обрыва, но обрыв вообще может быть учтен при выборе констант K_6 , K_{11} , K_{12} и K_{13} . Основные условия опытов — содержание водорода и окиси углерода в смеси с кислородом, давление, нормальная скорость пламени U и экспериментально измеренная конечная температура горения T_T приведены в таблице. Здесь сопоставляются результаты вычислений и экспериментальные данные. Указана вычисленная адиабатическая температура пламени T в предположении полного термодинамического равновесия. Разница $T_T - T$ составляет $+17^\circ$ — -112° . Положительные значения разницы могут быть объяснены только ошибками опытов. Измеренная температура в общем ниже адиабатической. Известно, что непосредственно за зоной реакции горючего в продуктах сгорания в течение времени рекомбинации содержатся сверхравновесные концентрации атомов и радикалов и лишь после снижения их концентрации до равновесного значения выделяется теплота рекомбинации (Q_n). Таким образом, непосредственно к концу зоны реакции выделяется не вся теплота сгорания (Q), соответствующая термодинамическому равновесию в продуктах. Результаты расчетов позволяют оценить верхнюю границу Q_n , предпо-

H_2 , %	CO , %	$\frac{p}{\text{с.т. с.т.}}$	$\frac{U}{\text{см/сек}}$	$T_T, ^\circ\text{K}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{T_T - T_0}{T - T_0}$	$\frac{Q - Q_n}{Q}$	$\frac{\int q W_T dx}{QU}$	$\frac{\int q W dx}{QU}$	$\frac{x q W_{\text{max}}}{x q W_{T \text{max}}}$	$\frac{\sigma}{\Sigma q W_T}$
7,2	0	50	19,6	816	838	0,96	0,90	1,00	0,97	0,99	0,09
8,3	0	54	21,2	930	913	1,03	0,88	1,00	0,97	1,02	0,11
9,7	0	50	31,6	898	1010	0,85	0,88	0,85	0,98	1,16	0,19
8,4	0	30	35	935	923	1,02	0,90	0,98	0,94	0,89	0,14
8,6	0	78	14,1	918	935	0,97	0,93	0,98	0,99	0,90	0,20
4,3	6,4	50	18,3	1013	1127	0,86	0,94	0,86	1,03	0,96	0,17

ложив, что концентрация атомов и радикалов, соответствующая точке максимума скорости реакции (максимальная скорость реагирования водорода или водорода и окиси углерода), сохраняется до конца зоны реакции. В таблице дано отношение измеренного повышения температуры в пламени к адиабатическому $(T_T - T_0)/(T - T_0)$ и отношение $(Q - Q_n)/Q$. Видно, что в общем оба отношения имеют близкие значения, соответственно 0,86—1,03 и 0,88—0,94. Это объясняет тот факт, что измеренные температуры оказываются ниже адиабатических.

Величина последнего отношения примерно сохраняется и в основной зоне реакции горения, и это позволяет просто, без большой ошибки — без учета тепла диссоциации — по профилю концентрации горючего вещества определить скорость тепловыделения как произведение скорости убыли водорода (и окиси углерода) на соответствующую теплоту сгорания, обозначаемую далее как qW . С другой стороны, с помощью уравнения теплового баланса (2) можно по экспериментальному профилю температур определить значения qW_T в разных точках зоны реакции и сопоставить эти значения с qW (рис. 2).

Как это видно, вычисленные профили скорости тепловыделения qW хорошо согласуются с экспериментальными qW_T . Определим, насколько точно рассчитываются по температурному профилю qW_T . Из

таблицы видно, что отношение $\int qW_T dx / QU$ близко к значениям $(T_T - T_0) / (T - T_0)$. Расхождение не превосходит 4%. Это и есть суммарная оценка погрешности величины qW_T .

Попытаемся количественно оценить погрешности вычисленных значений qW . В таблице содержатся оценки точности, предложенные в работе [4]: отношение $\int qW dx / QU$ и отношение координат, соответ-

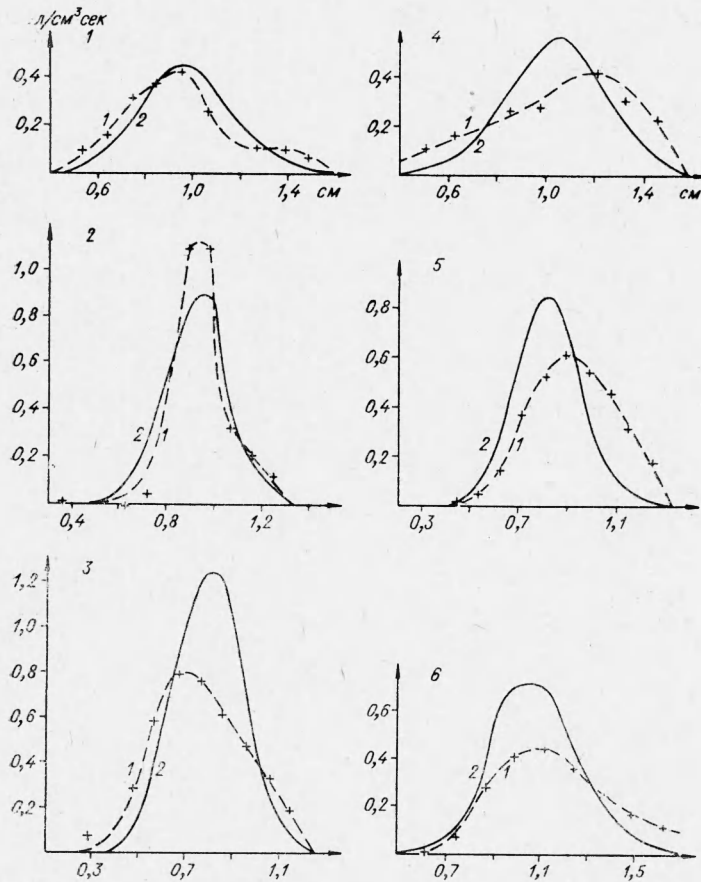


Рис. 2. Скорость тепловыделения в зоне реакции: по температурному профилю qW_T (1) и вычисленная qW (2) (условия см. в таблице).

ствующих максимумам скорости вычисленной $x_{q W_{\max}}$ и полученной по профилю температуры $x_{q W_{T_{\max}}}$. Именно по ним были выбраны константы скоростей для реакции водородо-кислородной смеси. Оба эти отношения в точном расчете были бы равны единице, а здесь отклонения составляют от 1 до 16%. По отношению среднеквадратичного отклонения $\sigma = \sqrt{\sum (q W - q W_T) / \sum q W_T}$, характеризующему ошибки по всему профилю, выбор констант для реакции $H_2 + O_2$ соответствует указанному выше, и по нему можно выбрать константы для реакции CO . Так, в случае смеси $H_2 + CO + O_2$ использование констант K_{21} и K_{23} по [13] дает значение этого отношения 0,22, а K_{21} по [13] и K_{23} по [15] дает 0,23, в то время как K_{21} по [11] и K_{23} по [13] дает внесенное в таблицу значение 0,17.

Оценку погрешности расчетов целесообразно производить по всем трем критериям, так как они характеризуют качественно разные стороны отклонений, но в общем оценка по среднеквадратичному отклонению, по-видимому, является наиболее общей.

На результаты вычислений, безусловно, влияет точность всех констант, входящих в уравнения (1) и (2), в частности, коэффициентов диффузии D_j , веществ, участвующих в реакции, и скорости распространения пламени U . Расхождение литературных значений D_j для активных частиц характеризуется приблизительно коэффициентом 1,5. Значения D_j для стабильных веществ и U получаются с большей точностью. В то же время различие известных констант скоростей реакций составляет 2 раза и более (до порядка). Поэтому погрешности вычислений в основном связаны с последними, а погрешности от D_j и U должны быть меньше, чем неточность, оцениваемая указанными выше критериями. Это подтверждается проведенными расчетами с разными значениями D_j и U .

ВЫВОД

Вычисление скорости горения по известным константам скоростей реакций элементарных актов при распространении низкотемпературных кислородных пламен водорода и окиси углерода возможно с точностью, характеризуемой отношением среднеквадратичного отклонения к опытной величине 0,09—0,20.

Авторы выражают благодарность А. Я. Певзнеру, А. М. Когану, Е. А. Ермаковой за консультацию при составлении расчетного задания, программирование и счет на машине.

Поступила в редакцию
24/IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Duff. J. Chem. Phys., 1958, 28, 1193.
2. G. Dixon-Lewis, A. William. 9-th Symp. (Inh.) on Comb. Acad. Press, 1963, p. 576.
3. P. M. Rubins, R. R. Rhodes. AIAA J., 1963, 1, 2778.
4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Кинетика и катализ, 1965, 6, 23.
5. Passaner, H. Einstein. Das Gas und Wasserfach, 1930, 73, 313.
6. W. Iost. Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Acad. Press N. Y. 1952.
7. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, М., 1958.
8. В. Н. Кондратьев. Докл. АН СССР, 1944, 44, 21.

9. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, **2**, 340.
 10. С. Р. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1961, **65**, 993.
 11. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
 12. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
 13. W. N. Kondratiew. 7-th Symp. (Int.) on Comb., Butterworths, 1959, p. 41.
 14. С. Р. Fenimore, G. W. Jones. J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1834.
 15. В. Н. Менан, R. B. Solo. J. Chem. Phys., 1962, **37**, 2669.
 16. W. E. Kaskan. Combustion a. Flame, 1958, **2**, 286.
 17. I. Admur, A. L. Robinson. JACS, 1933, **55**, 1395.
 18. F. Kaufman: Progress in reaction kinetics, I, 1. Perg. Press, N. Y., 1961.
-