

6. Ф. Гиффорд. В кн. «Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха». М., ИЛ 1962, стр. 143—164.
7. В. Л. Зимонт. В сб. «Теория и практика сжигания газа», т. V. Ленинград, «Недра», 1972, стр. 90—105.
8. Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе. Теоретическая гидромеханика, ч. II. М., «Физматгиз», 1963.
9. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10.
10. А. Г. Прудников, М. С. Волынский, В. Н. Сагалович. Процессы смесеобразования и горения в воздушно-реактивных двигателях. М., «Машиностроение», 1971.
11. G. Brown, A. Roshko. AGARD Fluid Dynamics Panel Specialists Meeting on "Turbulent Shear Flows", 13—15, September, 1971, London, England.
12. H. A. Becker, H. C. Hottel, G. C. Williams. J. Fluid Mech., 1967, 30, 2.
13. S. Corrsin, M. Uberoi. Further experiments on the flow and heat transfer in a heated turbulent air jet, NASA, Report 998, 1950.
14. Н. Кремер. VDI-Berichte, 1966, 95.
15. R. Günter. Chemie-Ing-Tech 41. Jahrg. 1969, 5, 6.

УДК 662.58

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ОКИСИ АЗОТА НА ЗАДЕРЖКУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

В. Н. Строкин, В. М. Хайлов
(Москва)

В последнее время исследуется подробно механизм высокотемпературного воспламенения и горения водорода. В частности, рассматриваются различные кинетические схемы окисления водорода, в которых, кроме топлива и окислителя, учитываются еще и различные активные центры или примеси [1, 2]. При этом решаются две задачи: выявляется чувствительность кинетической модели к малому изменению начальных условий и оценивается влияние конкретных веществ, которые могут встретиться на практике, на скорость протекания реакций окисления.

Известно, что при проведении опытов по горению в сверхзвуковом потоке с использованием ударной трубы [3] или электродугового подогревателя [4] в воздухе образуется окись азота, а содержание кислорода снижается. Указанное явление может повлиять на кинетику окисления. В связи с этим в настоящей работе проводится расчетно-теоретический анализ влияния примеси окиси азота в водородно-воздушной смеси на величину задержки воспламенения.

При выполнении исследования была использована программа, составленная ранее для расчетов химически неравновесных течений в соплах [5]. Рассчитывалось течение в канале, построенном по закону постоянной плотности. Такое допущение практически не влияет на величину времени индукции, так как в этот период интегральные параметры потока остаются практически неизменными. В начальном сечении канала задавались параметры исходной смеси (весовые доли, давления, температура газа и значение скорости газа u). В результате численного интегрирования исходной системы уравнений находилось изменение всех параметров и состава газа вдоль канала. Принималось, что окончание периода индукции соответствует моменту, когда исходная температура газовой смеси возрастает на 10%. В расчете учитывались приведенные в таблице элементарные химические реакции, в которых принимают участие газообразные компоненты: O_2 , H_2 , OH , HO_2 , H_2O , H_2O_2 , N_2 , NO , NO_2 , HNO , O , N , H . Предполагалось, что распределение молекул по ко-

Группа реакций	Номер реакции	Реакция	Константа скорости K_i , л/моль·с или л ² /моль ² ·с
I	1	$\text{OH} + \text{H}_2 \xrightarrow{K_1} \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,2 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-8600}{RT}\right)$
	2	$\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{K_2} \text{OH} + \text{H}$	$5,4 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-11700}{RT}\right)$
	3	$\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{K_3} \text{OH} + \text{O}$	$1,0 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-16600}{RT}\right)$
	4	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \xrightarrow{K_4} 2\text{OH}$	$6,9 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-17750}{RT}\right)$
	5	$\text{H} + \text{H} + \text{A} \xrightarrow{K_5} \text{H}_2 + \text{A}$	$3,6 \cdot 10^{13} \cdot T^{-1,5}$
	6	$\text{O} + \text{O} + \text{A} \xrightarrow{K_6} \text{O}_2 + \text{A}$	$2,4 \cdot 10^{11} \cdot T^{-1,0}$
	7	$\text{H} + \text{OH} + \text{A} \xrightarrow{K_7} \text{H}_2\text{O} + \text{A}$	$9,0 \cdot 10^{14} \cdot T^{-1,5}$
	8	$\text{H} + \text{O} + \text{A} \xrightarrow{K_8} \text{OH} + \text{A}$	$3,6 \cdot 10^{13} \cdot T^{-1,5}$
II	9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{A} \xrightarrow{K_9} \text{HO}_2 + \text{A}$	$3,71 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{1870}{RT}\right)$
	10	$2\text{OH} + \text{A} \xrightarrow{K_{10}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{A}$	$8,4 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{5300}{RT}\right)$
	11	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{K_{11}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$5,2 \cdot 10^9$
III	12	$\text{H} + \text{NO} + \text{A} \xrightarrow{K_{12}} \text{HNO} + \text{A}$	$1,4 \cdot 10^{10}$
	13	$\text{HNO} + \text{H} \xrightarrow{K_{13}} \text{H}_2 + \text{NO}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
	14	$\text{HNO} + \text{OH} \xrightarrow{K_{14}} \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$1,2 \cdot 10^{11}$
	15	$\text{NO} + \text{O} + \text{A} \xrightarrow{K_{15}} \text{NO}_2 + \text{A}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
	16	$\text{NO}_2 + \text{H} \xrightarrow{K_{16}} \text{NO} + \text{OH}$	10^{11}
IV	17	$\text{N} + \text{N} + \text{A} \xrightarrow{K_{17}} \text{N}_2 + \text{A}$	$3,2 \cdot 10^{16} \cdot T^{-2,0}$
	18	$\text{N} + \text{O} + \text{A} \xrightarrow{K_{18}} \text{NO} + \text{A}$	$10^{14} \cdot T^{-1,5}$
	19	$\text{N} + \text{O}_2 \xrightarrow{K_{19}} \text{NO} + \text{O}$	$1,3 \cdot 10^7 \cdot T \exp\left(\frac{-7100}{RT}\right)$
	20	$\text{O} + \text{N}_2 \xrightarrow{K_{20}} \text{NO} + \text{N}$	$7 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-75500}{RT}\right)$
	21	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{K_{21}} 2\text{NO}$	$9,1 \cdot 10^{21} \cdot T^{-2,5} \exp\left(\frac{-128000}{RT}\right)$

лебательным и вращательным степеням свободы является равновесным, а отношение констант скоростей прямой и обратной реакций тождественно равно константе равновесия.

При перечисленных допущениях течение газа описывалось уравнениями сохранения количества движения и энергии без учета трения и теплообмена, уравнением неразрывности и дифференциальными уравнениями химической кинетики, определяющими скорость образования компонент газовой смеси, а также рядом алгебраических соотношений (уравнения состояния газовой смеси, зависимости энтальпии смеси от ее температуры и состава и др.). Для численного интегрирования уравнений химической кинетики в использованной программе применялся конечно-

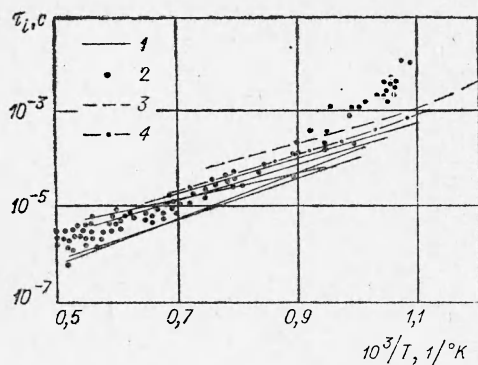


Рис. 1. Зависимость времени индукции (τ_i) от температуры ($p=1$ атм, $\alpha=1$).
1 — расчет [1]; 2 — эксперимент [1]; 3 — отсутствие [O], [H]; 4 — равновесные концентрации [O], [H].

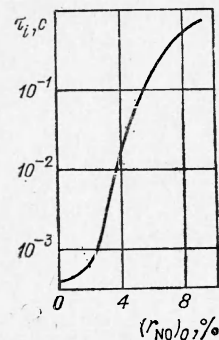


Рис. 2. Зависимость времени индукции от концентрации NO ($\alpha=1$, $T=1000^\circ\text{K}$, $p=1$ атм).

разностный метод Эйлера второго порядка точности, предложенный ранее для проведения аналогичных расчетов в работе [6]. Для обеспечения сходимости последовательных приближений вблизи равновесия для решения системы нелинейных алгебраических уравнений, получающихся при записи дифференциальных уравнений в конечно-разностной форме, применялся модифицированный метод Ньютона [7].

Использованная при выполнении расчетного исследования система элементарных химических реакций (см. таблицу) может быть разбита на четыре характерные группы. Первая из них включает реакции между компонентами H_2 , O_2 , H_2O , OH , H и O , которые обычно рассматриваются при расчетах процессов горения водорода в сверхзвуковом потоке [8]. Вторая группа учитывает влияние на суммарную кинетику процесса перекисных радикалов HO_2 и H_2O_2 . Реакции третьей группы, рекомендованные в работе [9], позволяют оценить влияние на кинетику воспламенения азотных радикалов NO и HNO . Четвертая группа реакций описывает процесс диссоциации и рекомбинации воздуха при высоких температурах. Обычно эти реакции при анализе кинетики воспламенения водородно-воздушных смесей не рассматриваются. Однако в данной работе они были учтены вследствие того, что в этой группе реакций (так же, как и в предыдущей) активную роль играет окисел азота NO . В таблице для каждой реакции приведены заложенные в расчет значения констант скоростей элементарных химических реакций.

Для проверки правильности методики расчета с помощью использованной программы была выполнена контрольная серия расчетов по оценке периода индукции водородно-воздушных смесей при отсутствии окислов азота в исходной смеси и проведено сравнение полученных результатов с данными, опубликованными в литературе. На рис. 1 приведена зависимость периода индукции стехиометрических смесей водорода с воздухом от температуры. Расчеты выполнялись для двух вариантов: а) в исходной смеси полностью отсутствуют атомарный водород и кислород и б) в исходной смеси присутствуют атомарный водород и кислород в концентрациях, соответствующих равновесию с молекулярным водородом и кислородом при заданной начальной температуре. На рис. 1 нанесены также результаты других расчетных и экспериментальных исследований, заимствованные из работы [1].

Рассмотрение представленных данных позволяет утверждать что, во-первых, полученные результаты удовлетворительно согласуются с опубликованными данными по величинам времени индукции (τ_i) и, во-вторых, при учете начальных равновесных концентраций атомов H и O расчетная оценка периода дает значение τ_i несколько меньше, чем без

их учета. Однако это различие не очень велико и не превышает разброса опубликованных данных в наиболее интересном в кинетическом отношении диапазоне температур (900—1400° К). В расчетах по оценке влияния NO на величину τ_i , наличие в исходной газовой смеси атомов Н и О не учитывалось в связи со сложностью оценки концентрации О при одновременной парциальной диссоциации O₂ и NO, что в подобных условиях дает несколько завышенные значения периода индукции. Но такое упрощение при первоначальном рассмотрении вопроса представляется вполне оправданным. Количество вводимого в исходную смесь NO задавалось произвольно, исходя из условия связывания кислорода воздуха с азотом и соответствующего уменьшения содержания O₂ и N₂ в воздухе. Принималось, что чистый воздух состоит по весу из 23% O₂ и 77% N₂.

На рис. 2 приведены результаты расчета периода индукции стехиометрической смеси водорода с воздухом для различных начальных объемных концентраций окисла азота (r_{NO})₀. Видно, что в рассматриваемых условиях NO ингибирует предпламенные реакции, а если NO содержится 3—5%, то период индукции увеличивается более чем на порядок.

Результаты расчетной оценки влияния коэффициента избытка воздуха (α) при (r_{NO})₀=1,8%, $p=1$ атм, $T=1000^\circ$ К показали, что изменение α в диапазоне 0,8—1,25 так же, как и в чистых водородно-воздушных смесях, практически не влияет на период индукции ($\tau_i=0,598 \div 0,643 \times 10^{-3}$ с).

На рис. 3 приведены расчетные данные по влиянию начальной температуры смеси на период индукции при различном содержании NO. Видно, что ингибирующее влияние NO при низких температурах становится более существенным. При температурах больших 1200° К наблюдается количественно обратная картина — добавление в смесь NO несколько снижает задержку воспламенения.

На рис. 4 приведены результаты расчета влияния давления на зависимость периода индукции от содержания NO. Из литературы известно, что для чистых (без примесей) водородно-воздушных смесей при изменении давления с большой степенью точности выдерживается условие $\tau_i p = \text{const}$. Как следует из анализа рис. 4, зависимость τ_i от p при наличии в смеси начальных концентраций NO носит принципиально иной характер. Видно, что с ростом давления ($p > 1$ атм) влияние NO на τ_i резко возрастает. При этом увеличение задержки происходит тем раньше, чем больше начальное содержание NO в реагирующей смеси.

Наблюдаемый эффект ингибирования окислами азота реакции окисления водорода может быть, по-видимому, обусловлен какой-либо эле-

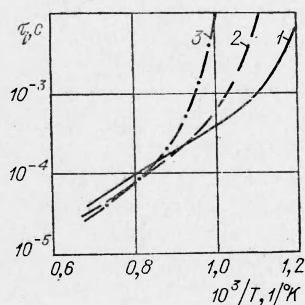


Рис. 3. Зависимость времени индукции от температуры ($\alpha=1$, $p=1$ атм) при (r_{NO})₀, равном 0 (1), 1,8 (2) и 3,6% (3).

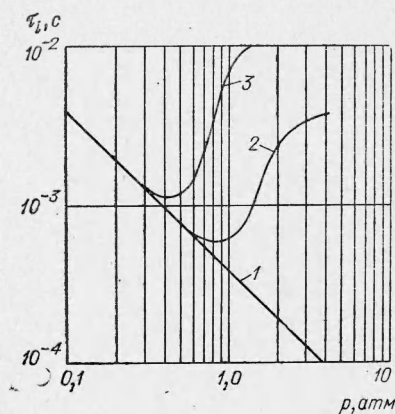


Рис. 4. Зависимость времени индукции от давления ($\alpha=1$, $T=1000^\circ$ К). Обозначения см. на рис. 3.

ментарной реакцией с участием NO, приводящей к обрыву кинетических цепей в объеме. В частности, в рассматриваемой схеме такой реакцией может являться реакция 12. Действительно, анализ изменения содержания промежуточных продуктов реакции в смеси показывает, что при добавлении в смесь NO в последней на этапе задержки воспламенения появляются значительные количества радикала HNO. При этом максимум концентрации HNO появляется несколько раньше максимума концентрации H. В дальнейшем, на этапе рекомбинации концентрация H быстро падает. В то же время рекомбинация при наличии примеси NO заканчивается несколько быстрее по сравнению со случаем отсутствия примеси, что согласуется с данными работы [9].

Как показывают расчеты, между величиной концентрации HNO, соответствующей концу задержки воспламенения, и параметрами смеси (температурой, давлением и количеством примеси NO) существует связь, качественно аналогичная связи времени индукции с теми же параметрами смеси, что убеждает в наличии связи скорости брутто-реакции со скоростью реакции 12. Рис. 5 показывает, что концентрация NO на всем протяжении реакции остается практически без изменений, что характеризует NO как своеобразный катализатор в цепи реакций 12—14, осуществляющих рекомбинацию OH и H.

Таким образом, приведенные факты дают основание полагать, что решающей в рассматриваемой кинетической схеме (в плане влияния на кинетику окисления водорода) является тримолекулярная реакция 12. Последнее и является тем новым фактором, который отличает эту схему от обычной схемы окисления водорода.

Полученный вывод в определенном смысле аналогичен результатам, отмеченным в работе [1], где показано, что при окислении водорода без примесей NO тримолекулярная реакция 9 (см. таблицу) может играть значительную роль на этапе индукции. Более того, в определенных условиях (низкие T и высокие p) реакция 9 является реакцией обрыва, связывая атомы H, а в других условиях (высокие T и низкие p) может быть

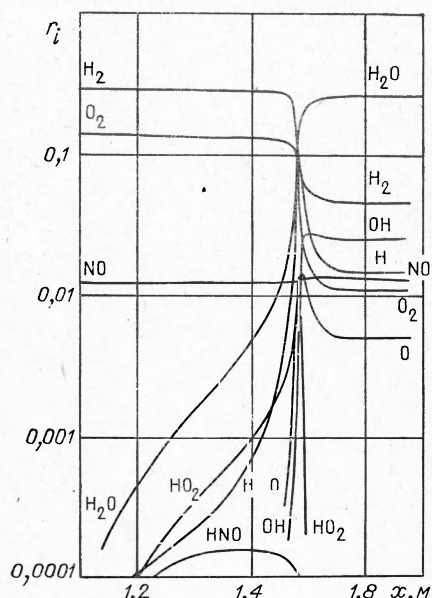


Рис. 5. Изменение состава смеси в процессе реакции по длине канала ($\alpha=1$, $p=1$ атм, $T=1000^\circ\text{K}$, $(r_{\text{NO}})_0=1,8\%$, $u=2500$ м/с).

реакцией продолжения цепи через малоактивный радикал HO_2 . В нашем случае та же тенденция рассматривается по отношению к реакции 12. При анализе рис. 3, в частности, видно, что при температурах, больших 1200°K , наличие в смеси NO приводит к небольшому сокращению задержки воспламенения.

Таким образом, совокупность рассмотренных данных работы [1] позволяет утверждать, что в отличие от обычной схемы окисления водорода, где основную роль играет бимолекулярная реакция разветвления 3, при наличии в смеси NO существенное значение в рассматриваемой схеме играют конкурирующие между собой тримолекулярные реакции 9 и 12, которые в зависимости от значений параметров могут играть либо роль реакции обрыва, либо реакций разветвления.

Авторы выражают благодарность И. И. Головкиной за помощь в проведении расчетов.

Поступила в редакцию
13/VII 1973

