

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. А. Николаев

(Новосибирск)

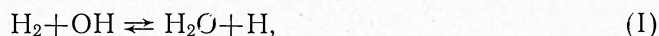
В газодинамических расчетах наряду с решением полной системы уравнений используют приближенные модели кинетики [1, 2] типа

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = -K_1 p^{n_1} \rho^{l_1} \beta^{m_1} e^{-\frac{E_1}{RT}} + K_2 p^{n_2} \rho^{l_2} (1 - \beta)^{m_2} e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (1)$$

вычисляя при этом выделившееся тепло по формуле $Q = Q_{\max}(1 - \beta)$. Как выбор констант (основывающийся на экспериментальных данных), так и сам вид уравнения (1) в достаточной степени произвольны.

В данной работе проанализирован ход химических реакций при высоких температурах и выведено соответствующее кинетическое уравнение.

Рассмотрим горение смеси $a_0\text{H}_2 + b_0\text{O}_2 + c_0\text{Z}$, где символом Z обозначен некоторый инертный разбавитель. Основные продукты реакции — H , H_2 , O , O_2 , OH , H_2O , Z . Пронумеруем относительные концентрации r_i этих веществ в порядке написания. Выпишем полную систему реакций, в которых могут присутствовать указанные вещества.



Реакции (IV) — (VIII) могут идти лишь при участии третьих тел M . При вычислении скоростей будем пользоваться некоторыми осредненными по различным M константами. Уравнения, описывающие изменения относительных концентраций [3], можно записать в виде

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{r_i}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{dt} + \sum_{j=0}^3 \alpha_{ij} \omega_j + \sum_{j=4}^8 \alpha_{ij} \Omega_j, \quad (2)$$

где α_{ij} — стехиометрические коэффициенты. Средний молекулярный вес смеси

$$\mu = \sum_{i=1}^7 \mu_i r_i. \quad (3)$$

Полагая верным закон Аррениуса для элементарных реакций, скорости реакций можно записать в виде

$$\begin{aligned} \omega_j &= \rho / \mu \cdot (K_{+j} r_h r_l - K_{-j} r_m r_n), \\ \Omega_j &= \rho^2 / \mu^2 \cdot K_{+i} r_h r_l r_m - \rho / \mu \cdot K_{-j} r_n r_m. \end{aligned} \quad (4)$$

Складывая уравнения (2) и учитывая

$$\sum_{i=1}^7 r_i = 1, \quad (5)$$

получим

$$1/\mu \cdot \frac{d\mu}{dt} = \sum_{i=4}^8 \Omega_j. \quad (6)$$

Численные оценки показывают, что при «детонационных» температурах скорости реакций обмена (I)—(III) намного превышают скорости реакций рекомбинации и диссоциации (IV)—(VIII). Суммарный тепловой эффект реакций обмена в десятки раз меньше, чем реакций рекомбинации, молекулярный вес смеси реакции обмена не изменяет. Это позволяет при расчете движения газа по истечении периода индукции (зарождение и цепное развитие обменных реакций) полагать реакции (I)—(III) квазиравновесными [3]. Тогда должны выполняться следующие соотношения

$$\begin{aligned} \frac{r_6 \cdot r_1}{r_2 \cdot r_5} &= \frac{K_{p_6}}{K_{p_5}} = C_1(T), \\ \frac{r_5 \cdot r_3}{r_4 \cdot r_1} &= \frac{K_{p_4}}{K_{p_3}} = C_2(T), \\ \frac{r_5 \cdot r_1}{r_2 \cdot r_3} &= \frac{K_{p_2}}{K_{p_3}} = C_3(T). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь K_{p_i} — константы равновесия [4]: $K_{p_2} = \frac{P_{\text{H}} P_{\text{H}}}{P_{\text{H}_2}}$,

$$K_{p_4} = \frac{P_{\text{O}} \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{O}_2}}, \quad K_{p_3} = \frac{P_{\text{O}} \cdot P_{\text{H}}}{P_{\text{OH}}}, \quad K_{p_5} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Легко проверить, что выполнение условия (7) означает также квазиравновесность течения реакции (0).

Проинтегрировав последнее уравнение (2) для инертной добавки, получим

$$r_7/\mu = \text{const}. \quad (8)$$

Видно, что уравнения (3), (5), (7), (8) совместно с одним из уравнений атомарного баланса, например

$$(r_3 + 2r_4 + r_5 + r_6)/\mu = \text{const}, \quad (9)$$

при заданных μ и T полностью определяют состав смеси. Подставляя полученные значения r_i в (4), из (6) получим кинетическое уравнение

$$1/\mu \cdot d\mu/dt = f(T, \mu, \rho). \quad (10)$$

Здесь T и ρ — температура и плотность соответственно.

Кинетическое уравнение (10) сложно в употреблении из-за громоздкости вычисления f , поэтому полезно получить приближенную явную зависимость $f(T, \mu, \rho)$. Константы скоростей рекомбинации слабо зависят от температуры [3], что позволяет энергию активации E считать равной нулю. Тогда E обратной реакции (диссоциации) будет равна теплоте рекомбинации или, что то же, энергии диссоциации E_d [3]. Теплоты реакций (IV)—(VIII) незначительно отличаются друг от друга [4], что позволяет для каждой из них принять $E_d \approx 110$ ккал/моль.

Константы скоростей рекомбинации также незначительно отличаются друг от друга и приближенно равны $K_+ \approx 0,6 \cdot 10^{15}$ см⁶/(моль²·с) [3]. Поскольку в качестве третьих тел пригодны почти все молекулы, можно полагать $r_{\text{M}} \approx 1$. Тогда суммарную скорость прямых реакций (IV)—(VIII)

можно представить в виде

$$\Omega_+ = K_+ \rho^2 / \mu^2 \cdot r_d^2,$$

где r_d — концентрация обобщенных диссоциированных продуктов

$$r_d = \sqrt{\sum_{j=4}^8 r_K \cdot r_l}.$$

По аналогии представим суммарную скорость обратных реакций

$$\Omega_- = K_- \rho / \mu \cdot r_p,$$

где r_p концентрация некоторым образом обобщенных рекомбинированных веществ. Тогда уравнение (6) принимает вид

$$1/\mu \cdot \frac{d\mu}{dt} = K_+ \rho^2 / \mu^2 \cdot r_d^2 - A \cdot \rho / \mu \cdot r_p \cdot e^{-E_d/RT}, \quad (11)$$

где $A = \text{const}$ для данного типа горючего и окислителя.

Таким образом приведено кинетическое уравнение к виду, характерному для системы с единственной реакцией типа (VII). Исследуем эту систему. Пусть в некотором количестве смеси массой M , состоящей из N молей с относительными концентрациями диссоциированных и рекомбинированных продуктов r_d и r_p соответственно произошло m актов рекомбинации. Изменение μ , r_d и r_p можно выразить формулами

$$d\mu = d(M/N) = -\mu \cdot dN/N = \mu \cdot m/N,$$

$$dr_d = d(N_d/N) = dN_d/N - r_d dN/N = (r_d - 2) \cdot d\mu/\mu, \quad (12)$$

$$dr_p = (1 - r_p) \cdot d\mu/\mu. \quad (13)$$

При этом выделенное количество тепла выражается формулой

$$MdQ = E_d \cdot m = ME_d \cdot d\mu/\mu^2, \quad (14)$$

где Q — тепловыделение, отнесенное к единице массы. Интегрируя уравнения (12), (13), получим

$$(r_d - 2)/\mu = \eta_1 = \text{const}, \quad (r_p + 1)/\mu = \eta_2 = \text{const}.$$

Будем предполагать, что эти соотношения верны и в системе (0) — (VIII). Для поиска константы η_2 воспользуемся тем, что в полностью диссоциированном состоянии $r_p = 0$, а молекулярный вес — минимально возможный. Тогда

$$r_p = (\mu - \mu_{\min}) / \mu_{\min}.$$

Аналогично, для дошедшей до конца реакции $r_d = 0$, а μ — максимально возможное для данного набора атомов. Тогда, подставляя полученные выражения в (11), получаем окончательный вид кинетического уравнения.

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \rho^2 / \mu \cdot (1 - \mu/\mu_{\max})^2 - A \rho (\mu/\mu_{\min} - 1) e^{-E_d/RT} \quad (15)$$

с начальным условием $\mu_{t=t_u} = \mu_0$, где μ_0 — молекулярный вес исходной смеси, t_u — время индукции. В период индукции μ не меняется, тепло почти не выделяется. Интегрируя (14), получим

$$Q = E_d (1/\mu_0 - 1/\mu) \quad (16)$$

или потенциальная химическая энергия газа на единицу массы (отсчитываемая от полностью диссоциированного состояния)

$$U_x = E_d (1/\mu - 1/\mu_{\min}).$$

При необходимости тепловой эффект реакции в зоне индукции легко учесть, вводя его слагаемым в (16). Таким образом, уравнения (15) и

(16) совместно с уравнениями газовой динамики позволяют рассчитать течение газа, вычислить распределение величин T , ρ , μ , а по этим величинам с помощью уравнений (3), (5), (7)—(9) — состав продуктов.

Для определения величины A (которая должна быть универсальной для данного типа горючего и окислителя) воспользуемся равновесными параметрами газа при детонации смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$: $T = 3678 \text{ K}$, $\rho = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, $\mu = 14,5 \text{ г/моль}$ [3]. Полагая $K_+ = 0,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^6 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$, $E_d = 110 \text{ ккал/моль}$, $\mu_{\text{max}} = 18$, $\mu_{\text{min}} = 6$, $d\mu/dt = 0$, из (15) получим $A = 1,55 \cdot 10^{16} \text{ см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$. Для косвенной проверки справедливости предложенной модели рассчитаем температуру для детонации смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 7\text{Ag}$ в плоскости Чепмена — Жуге. Подставляя в формулу (15) значения $\mu = 34,2$, $\rho = 1,7 \cdot 10^{-3}$, $\mu_{\text{min}} = 24,3$, $\mu_{\text{max}} = 35,1$, получим температуру 3120 K ; точное значение составляет 3080 K [5], т. е. отличается на 1,3%.

Вводя соответствующие поправки в K_+ и E_d и вычисляя A по параметрам равновесных состояний, кинетическое уравнение можно применить и для других смесей. Аналогично можно учесть зависимость от температуры¹ [6] и степени разбавления смеси [3] (при этом A также будет функцией температуры и степени разбавления). Интересно, что применение использованных выше значений A и E_d без каких-либо поправок для смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$ для расчета температуры в плоскости Чепмена — Жуге ($\rho = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, $\mu = 23,3 \text{ г/моль}$ [3], $\mu_{\text{min}} = 11,8$, $\mu_{\text{max}} = 35$) дает значение $T = 4200 \text{ K}$, практически не отличающееся от точного (4212 K). Естественно, что применение уравнения (15) совместно с (16) возможно лишь после полного распада ацетилена, поскольку как по скоростям реакции, так и по тепловым эффектам законы диссоциации трех- и четырехатомных молекул существенно отличаются.

Нижний предел применимости кинетического уравнения (15) по температуре соответствует выравниванию скоростей реакции обмена и рекомбинации. Для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $p = 1 \text{ атм}$ эта температура приблизительно равна 1200 K .

Поступила в редакцию
2/III 1977,
после доработки — 6/IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев. Теория детонации. М., Гостехиздат, 1955.
2. V. P. Kogobeinikov, V. A. Levin а. о. Astronautica Acta, 1972, 17/4, 5.
3. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. М., «Наука», 1965.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. Ю. А. Николаев, М. Е. Топчийн. ФГВ, 1977, 13, 3.
6. Р. И. Солоухин. ФГВ, 1967, 3, 3.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
8. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.
9. Н. М. Кузнецов. ФГВ, 1973, 9, 5.

¹ Предполагается, что характерные времена диссоциации и рекомбинации намного превышают времена релаксации по колебательным и электронным состояниям молекул [7—9].