

ЛИТЕРАТУРА

1. Михеев В. Ф., Левашев Ю. В. ФГВ, 1973, 9, 4, 506.
2. Дик И. Г., Зурер А. Б., Кузнецов В. Т. ФГВ, 1979, 15, 3, 77.
3. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
4. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1968, 178, 1, 131.
5. Амосов А. П. Докл. АН СССР, 1978, 243, 3, 673.

Поступила в редакцию 27/1 1986,
после доработки — 10/III 1988

УДК 536.46

О МОДЕЛИРОВАНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА И МЕТАНА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

В. Н. Виллюнов, В. К. Рябинин
(Челябинск)

Вопросы существования релаксационных колебаний в газофазном реакторе идеального смешения вследствие периодического выгорания горючей смеси уже неоднократно исследовались на примерах элементарных реакций (см., например, [1—5]) путем сведения задачи к анализу качественного поведения динамической системы на плоскости. Для описания процессов горения реальных газов необходимо привлекать кинетические механизмы разветвленно-цепных реакций, состоящие из нескольких десятков стадий с участием значительного числа реагентов, что приводит к необходимости анализа устойчивости многомерных систем с размерностью $N > 3$. Некоторые результаты можно получить упрощением кинетических механизмов с целью снизить размерность исследуемой системы хотя бы до $N = 3$ (например, [6]). Тем не менее очевидно, что наиболее полную информацию можно получить при моделировании колебательных режимов горения реальных газов с использованием максимальных кинетических механизмов и при исследовании устойчивости соответствующих многомерных динамических систем.

В настоящей работе приводятся некоторые результаты численного моделирования релаксационных колебаний в проточном реакторе с перемешиванием при окислении водорода и метана на основе модели, предложенной в [7, 8], а также рассматриваются методы локализации областей колебательных режимов с помощью феноменологических критериев совместно с методами теории бифуркаций.

Математическая модель проточного реактора с перемешиванием аналогична предложенной в [7, 8] и отличается от общепринятой модели реактора идеального перемешивания [1—5] тем, что массовые расходы исходных веществ G_j^+ и расход газовой смеси на выходе G^- непостоянны во времени и описываются зависимостями для истечения идеального газа через отверстие с учетом критического или докритического характера истечения. В реакторе постоянного объема V одновременно протекает m односторонних реакций между n реагентами. Скорости элементарных реакций w_i описываются законом действующих масс с модифицированной зависимостью Аррениуса [9]. Теплообмен газа со стенкой площади S и с постоянной температурой T_w характеризуется коэффициентом теплоотдачи α .

Модель реактора (без учета кинетической энергии газовой смеси и с учетом сжимаемости газа) состоит из n уравнений для мольных концентраций реагентов c_i и уравнения для температуры химически реаги-

рующей газовой смеси T :

$$\begin{aligned} \frac{dc_j}{dt} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\dot{G}_j}{\mu_j} - \dot{G}^- \frac{c_j}{\rho} \right) + \sum_{i=1}^m \nu_{ij} w_i, \quad j = 1, 2, \dots, n, \\ \rho C_v \frac{dT}{dt} &= \sum_{j=1}^n \left[\frac{\dot{G}_j^+ (h_j^+ - h_j)}{\mu_j V} + (R_0 T - h_j) \sum_{i=1}^m \nu_{ij} w_i \right] + \\ &+ \frac{R_0 T}{V} \left(\sum_{j=1}^n \frac{\dot{G}_j^+}{\mu_j} - \frac{\dot{G}^-}{\mu} \right) - \frac{\alpha S}{V} (T - T_w), \end{aligned} \quad (1)$$

где μ_j и μ — молекулярные массы j -го реагента и реагирующей смеси; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент j -го реагента в i -й реакции; ρ, C_v — плотность и теплоемкость газовой смеси; h_j^+, h_j — парциальные мольные энтальпии j -го реагента на входе и в объеме реактора; R_0 — универсальная газовая постоянная; t — время.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (1) размерности $(n+1)$ является «жесткой» и решается на ЭВМ с использованием вычислительного алгоритма, предложенного в [10, 11]. В [7] приведены результаты применения данной модели для расчета процессов запуска реактора, а в [8] — для моделирования релаксационных колебаний в реакторе на примере максимального кинетического механизма окисления водорода ($n=8, m=60$). Этот механизм принят на основе [9], а данные по параметрам элементарных стадий полностью приведены в [7]. Названный механизм использован и для получения результатов, приводимых ниже. Расчеты по моделированию окисления метана выполнены на основе кинетического механизма ($n=15, m=91$), составленного из реакций с участием углерода из [12], с соответствующими значениями констант с номерами 21—24, 30—73, 46а, 70а, 79—81, 81а, 84—86. Для описания стадий с участием водорода и кислорода приняты реакции из уже упомянутого механизма окисления водорода [7]: двусторонние 1—4, 8, 9, 11, 20, 21; прямые 13, 14, 16, 19, 22, 23, 26—28, 30 и обратные 5—7, 10, 15, 17, 18.

Колебательные режимы горения водорода в области III предела воспламенения моделировались при рабочих давлениях $p = (0,06 \div 1,2)$ МПа, а метана — при $p = 0,4$ МПа. На выход реактора разделяются исходные вещества (H_2 и O_2 или CH_4 и O_2) при комнатной температуре; далее они мгновенно смешиваются с газовой смесью в камере и при наличии критических условий поджигаются за счет подвода тепла от горячей стенки. Если при этом интенсивность теплообмена существенно выше интенсивности массообмена, а температура стенки попадает в сравнительно узкий интервал $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$, то после воспламенения, сопровождаемого резким скачком температуры и давления, и последующего выгорания горючей смеси продукты сгорания быстро охлаждаются за счет теплообмена со стенкой до температуры, близкой к T_w . Процесс освежения смеси протекает практически при постоянной температуре за счет того, что продукты сгорания ингибируют окисление, и темп выделения тепла за счет химических реакций существенно ниже темпа отвода тепла в стенки. При дальнейшем снижении доли продуктов сгорания реакции идут все интенсивнее и в какой-то момент начинается период индукции, завершающийся следующей вспышкой. При $T_w < T_{\min}$ смесь не воспламеняется, если $T_w > T_{\max}$, горение стабилизируется. При увеличении T_w от T_{\min} до T_{\max} в одном и том же реакторе период колебаний уменьшается, а интенсивность вспышек падает за счет воспламенения смеси при все более высоких содержаниях продукта сгорания.

Все приводимые ниже результаты получены для сферического гладкостенного реактора диаметром $d = 0,15$ м, в который через отверстия с проходными сечениями $f_{O_2}^+ = 4 \cdot 10^{-7}$ м² и $f_{H_2}^+ = 2 \cdot 10^{-7}$ м² подаются исходные O_2 и H_2 при $p_j^+ = 0,5$ МПа и температуре $T_j^+ = 300$ К на вхо-

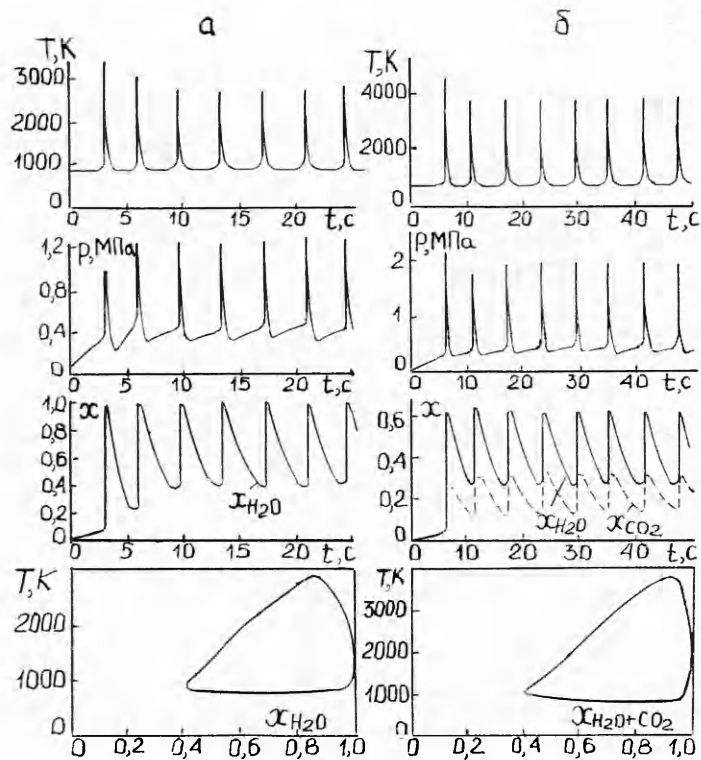


Рис. 1.

де. В случае реакции метана вместо H_2 подается CH_4 через отверстие $f_{CH_4}^+ = 1,41 \cdot 10^{-7} m^2$. Такой способ подачи исходных веществ обеспечивает их соотношение, близкое к стехиометрическому. Реагирующая смесь истекает из реактора через отверстие $f^- = 10^{-6} m^2$ в среду с нулевым давлением.

На рис. 1 приведены примеры моделирования запуска и стабилизации колебаний при горении водорода (рис. 1, а, $\alpha = 500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, $T_w = 810 \text{ К}$) и метана (рис. 1, б, $\alpha = 500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, $T_w = 750 \text{ К}$). Показаны кривые изменения температуры, давления и мольной доли продуктов сгорания в реакторе (x_{H_2O} — для окисления водорода, x_{H_2O} и x_{CO_2} — для окисления метана). Использование мольной доли продукта сгорания x_n удобно для оценки полноты завершения процесса окисления. В нижней части рисунка показаны фазовые траектории предельных циклов установившихся колебаний. Очевидно, что характер колебаний в том и другом случае качественно не отличается.

Локализация границ области изменения параметров (p , T_w , $\alpha S/V$, \dot{G}_p^-), при которых существуют колебания, путем проведения серий численных расчетов на модели (1) требует значительных затрат машинного времени. Поэтому для оценки границ этой области в [8] предложена методика, позволяющая свести расчеты на ЭВМ к минимуму. В ее основе лежит сопоставление темпов трех процессов, протекающих в реакторе: а) скорости теплообмена газа со стенкой, характеризующейся характерным временем $\tau_\alpha = \rho C_v V / \alpha \cdot S$ [1]; б) скорости освежения реагирующей смеси в реакторе, характеризующейся временем релаксации $\tau_p = M_r / \dot{G}_p^-$ (M_r — масса газа в реакторе; \dot{G}_p^- — расход газа из реактора на стадии освежения смеси); в) эффективной скорости протекания реакций, характеризующейся адиабатическим периодом индукции τ_{ad} [1]. Для широкого диапазона начальных температур T^0 , давлений p^0 и химического состава газа зависимость τ_{ad} едва ли может быть описана

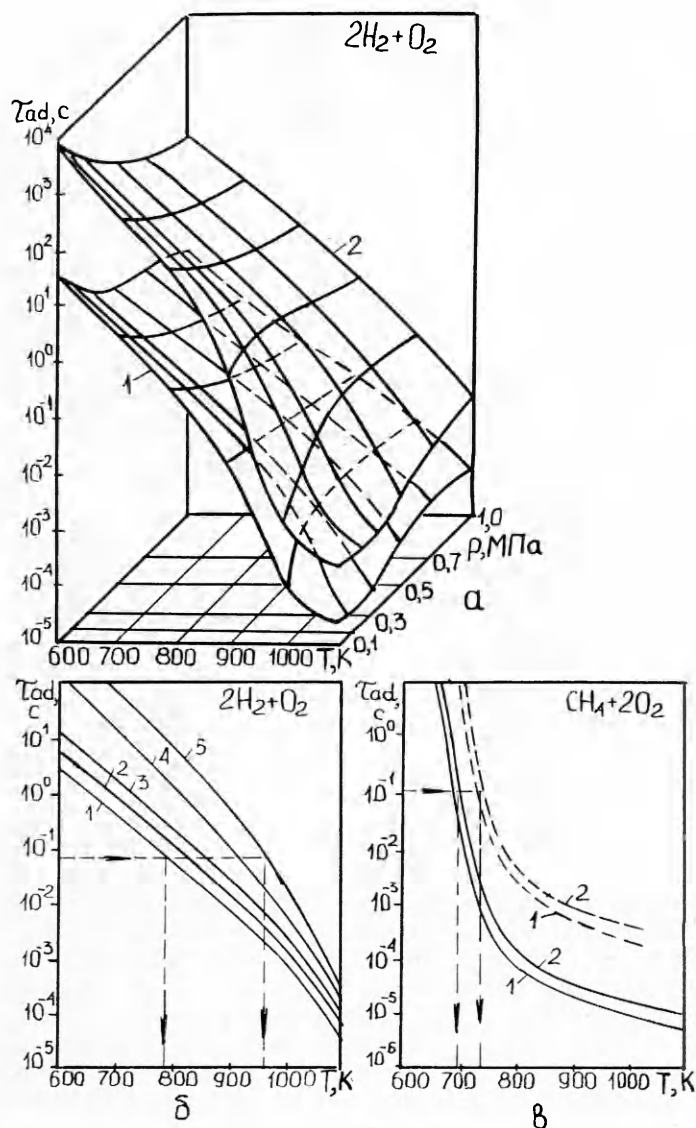


Рис. 2.

простой зависимостью из-за перестройки ведущего механизма реакций при изменении условий.

Зависимости для τ_{ad} , представленные в [9], не охватывают необходимый нам диапазон температур, давлений и концентраций, поэтому для оценки τ_{ad} была выполнена серия расчетов воспламенения газовой смеси на основе модели (1) в емкости без тепло- и массообмена с задаваемыми начальными условиями. Таким образом были построены показанные на рис. 2, а графики $\tau_{ad} \approx f(p^0, T^0)$ для стехиометрической смеси кислорода и водорода. Поверхность 1 соответствует $x_{H_2O}^0 = 0$, 2 — $x_{H_2O}^0 = 0,86$. Поверхности для $0 < x_{H_2O}^0 < 0,86$ располагаются между поверхностями 1 и 2 (по данным [9] при $x_{H_2O}^0 < 0,04$ значения τ_{ad} могут лежать и чуть ниже поверхности 1). На рис. 2, б показаны сечения данных поверхностей плоскостью, соответствующей $p^0 = 0,4$ МПа для $x_{H_2O}^0 = 0$ (кривая 1), 0,15 (2), 0,4 (3), 0,73 (4), 0,86 (5). На рис. 2, в приведены аналогичные зависимости для стехиометрической пары метан—кислород, $p^0 = 0,6$ и 0,3 МПа (кривые 1, 2). Сплошные линии соответствуют $x_{H_2O}^0 = 0$,

а штриховые $x_{\text{п}}^0 = 0,9$; при этом $x_{\text{п}} = x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2}$, а $x_{\text{H}_2\text{O}} : x_{\text{CO}_2} = 2 : 1$. Очевидно, что подобные феноменологические зависимости могут быть построены для любого начального состава смеси (нестехиометрического, содержащего различные химически активные и инертные примеси, и т. д.) расчетным путем либо экспериментально; стехиометрическое соотношение принято нами как самое наглядное для демонстрации данной методики.

Из графиков, приводимых на рис. 2, видно, что при фиксированном начальном давлении одно и то же значение τ_{ad} может быть получено в диапазоне температур от T_{min} до T_{max} , при этом T_{min} соответствует $x_{\text{п}} = 0$, а T_{max} определяется максимальным значением $x_{\text{п max}}$, когда воспламенение еще имеет более или менее выраженный характер. Опыт расчетов по модели (1) показывает, что для принятых кинетик окисления водорода и метана можно принять $x_{\text{п max}} \approx 0,8 \div 0,9$. С другой стороны, в [8] показано, что для реактора рассматриваемого типа наблюдаемый период индукции может быть оценен при помощи зависимости, аналогичной оценке из теории теплового взрыва для замкнутой емкости [1]:

$$\tau_{\text{п}} \approx \pi \tau_{\text{ЭК}} V \sqrt{2} \sqrt{e \frac{\tau_{\text{ЭК}}}{\tau_{ad}} - 1}, \quad (2)$$

где $\tau_{\text{ЭК}} = \tau_{\text{п}} / (\beta + \kappa)$ — эквивалентное время теплообмена, которое учитывает процессы теплообмена со стенкой и подачу на вход реактора газа с температурой T^+ ; $\beta = \tau_{\text{п}} / \tau_{\alpha}$; $\kappa = c_p / C_v$. При этом τ_{ad} определяется по зависимости типа рис. 2 при температуре газа в фазе освежения смеси:

$$T_p \approx (\beta T_w + \kappa T^+) / (\beta + \kappa).$$

Из (2) следует, что условие $\tau_{\text{п}} \leq \tau_{\text{п}}^*$ реализуется при $\tau_{ad} \leq \tau_{\text{ЭК}}$; таким образом, для реактора с известным $\tau_{\text{ЭК}}$, приравнявая $\tau_{ad} = \tau_{\text{ЭК}}$, из графиков рис. 2 можно просто определить T_{min} и T_{max} , при которых смесь будет воспламеняться в широком диапазоне температуры начальной концентрации продукта сгорания. На рис. 2, б показано, как оценивается $T_{\text{min}} \approx 790$ К и $T_{\text{max}} \approx 960$ К для расчетного случая, соответствующего рис. 1, а ($\tau_{\text{п}} \approx 4$ с, $\tau_{\alpha} \approx 0,08$ с, $\beta \approx 50$), на рис. 2, в — для расчетного случая рис. 1, б ($T_{\text{min}} \approx 700$ К, $T_{\text{max}} \approx 740$ К при $\tau_{\text{п}} \approx 5,5$ с, $\tau_{\alpha} \approx 0,11$ с, $\beta \approx 50$).

Факт существования предельной температуры T_{max} при $x_{\text{п max}}$ определяет следующее условие погасания смеси после выгорания химически активных веществ: при охлаждении прореагировавшей смеси температура газа должна упасть до T_{max} раньше, чем концентрация продуктов реакции упадет до $x_{\text{п max}}$. В противном случае горение стабилизируется и смесь не будет освежаться.

Возможно несколько предельных случаев (рис. 3). Если β велико, то охлаждение газа до T_p ($T_{\text{min}} \leq T_p \leq T_{\text{max}}$, кривые 1) происходит гораздо быстрее, чем падение $x_{\text{п}}$ до $x_{\text{п max}}$ (этому моменту соответствует $t - t^*$ на рис. 3). При уменьшении β до $\beta = \beta_1$ падение температуры до значения, близкого к T_p , происходит за время, равное $\sim t^*$ (кривые 2, точка Z_2). При дальнейшем снижении β условие погасания выполняется уже только для $T_p = T^* < T_{\text{max}}$ (кривые 3), так как при более высоких температурах траектории $T = f(t)$ в момент t^* проходят выше точки Z_3 . При последующем уменьшении β существует значение $\beta = \beta_2$, при кото-

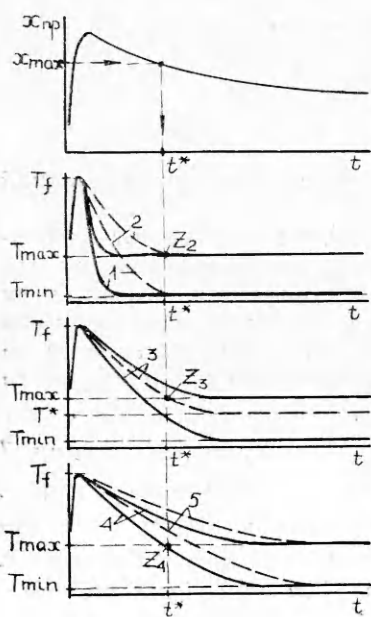


Рис. 3.

ром $T^* = T_{\min}$ (см. рис. 3, 4), и далее условие погасания не реализуется ни при каких температурах T_p из интервала от T_{\min} до T_{\max} (см. рис. 3, 5).

Таким образом, окончательно условия возникновения колебаний можно сформулировать следующим образом: при $\beta > \beta_1$ колебания существуют во всем диапазоне температур от T_{\min} до T_{\max} , при $\beta_1 \geq \beta \geq \beta_2$ — в диапазоне температур $T_{\min} \div T^*$; если $\beta < \beta_2$, колебания не развиваются. Нетрудно показать, что в фазах охлаждения и освежения смеси изменения температуры и x_n происходят по закону, близкому к экспоненциальному (см. [8]), и в этом случае можно получить следующие оценки:

$$T^* \simeq \frac{T_{\max} - T_j g_{\max}^\beta}{1 - g_{\max}^\beta} \quad (3)$$

или

$$\beta \simeq \frac{\ln \frac{T_{\max} - T^*}{T_j - T^*}}{\ln g_{\max}}, \quad (4)$$

где T_j — температура в начале фазы охлаждения; g_{\max} — массовая доля продукта сгорания, соответствующая $x_{n \max}$.

Для рассматриваемого реактора при исследовании реакции окисления водорода ($\alpha = 500$ Вт/(м²·К) и $\tau_\alpha \simeq 0,08$ с, $\tau_n \simeq 4,0$ с, $\beta \simeq 50$) из рис. 2, б следует, как уже отмечалось выше, $T_{\min} = 790$ К и $T_{\max} = 960$ К. Задавая $g_{\max} = 0,9$, что соответствует $x_{H_2O} = 0,86$, из (4) при $T^* = T_{\max} - (3 \div 5)$ К и $T_j \simeq (2700 - 3000)$ К получаем $\beta_1 \simeq 55 - 60$, а при $T^* = T_{\min}$ соответственно $\beta_2 \simeq 23$. Таким образом, в нашем случае $\beta_1 > \beta > \beta_2$ и из (3) следует, что $T^* = 950$ К. Отметим, что при $\beta > \beta_2$ можно далее принять $T_p \simeq T_w$, $\tau_{\text{эк}} \simeq \tau_\alpha$, а колебания в реакторе должны существовать при $T_w \simeq (790 \div 950)$ К. Численные расчеты по модели (1) позволяют дать оценку границ диапазона колебаний как $T_w = (790 \div 927)$ К (см. таблицу). Таким образом, полученные оценки дают вполне удовлетворительный прогноз области колебаний.

Весьма точные оценки для условий возникновения колебаний можно получить методами теории бифуркаций [13, 14], не требующими упрощения исходной системы (1) и позволяющими исследовать устойчивость многомерных систем при $N > 3$ (в нашем случае для окисления водорода $N = 9$, а для метана $N = 16$). Использована несколько модифицированная версия программы BIFOR2 [14], локализирующая точки бифуркации стационарных решений системы (1) при изменении какого-либо из параметров системы (\dot{G}_p^- , T_w , α) и рассчитывающая коэффициенты бифуркационных формул, по которым можно судить о характере возникающей бифуркации и о поведении исследуемой системы в ее окрестности.

Критические значения	Единица измерения	Оценка	Численный расчет	BIFOR2
T_{wA}	К	~790	~790	788, 509
T_{wB}		~950	~927	927, 279
\bar{f}_i/f_{0i}	—	~0,49 ÷ 0,59	~0,512	0,4639
f_i^*/f_{0i}		~1,67	~1,633	1,6372
α_1	Вт/(м ² ·К)	~335	~314	313, 257
α_2		~1340	~810	859, 257

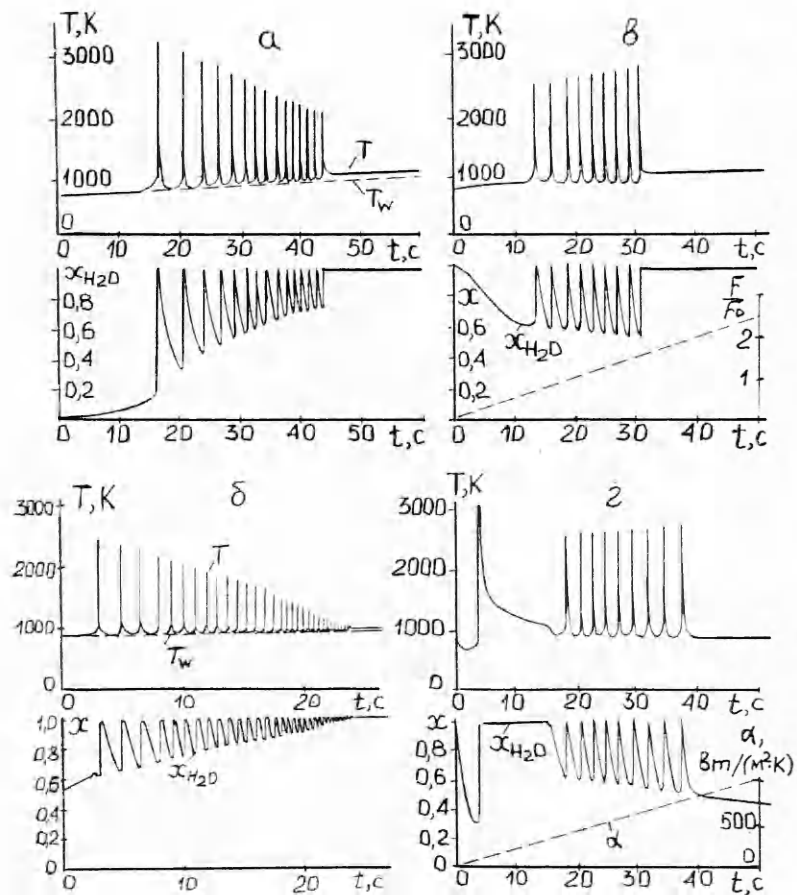


Рис. 4.

Продemonстрируем возможности рассмотренных выше методов исследования устойчивости на примере реакции окисления водорода в реакторе с указанными выше характеристиками при варьировании одного из параметров, определяющих темпы протекания химических реакций, массо- и теплообмена. На рис. 4, а показаны результаты расчета при $\alpha = 500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ и температуре стенки, изменяющейся по линейному закону $T_w = (700 + 5 \cdot t) \text{ К}$ (время в секундах). Хорошо видно существование двух температур, ограничивающих диапазон колебаний, и уже отмеченное выше уменьшение периода и интенсивности колебаний с ростом T_w . В данном расчете $\tau_{\text{н}}$ и $\tau_{\text{а}}$ остаются постоянными, а закон изменения $\tau_{\text{ад}}$ с увеличением T_w изменяется. Непостоянство T_w требует уточнения граничных температур численными расчетами при фиксированных значениях T_w , полученные таким образом величины приведены в таблице, а также с использованием феноменологических критериев. Там же приведены критические значения T_w , рассчитанные с использованием программы бифуркационного анализа; очевидно, что они хорошо согласуются с результатами численных расчетов, но определены с гораздо более высокой точностью при на порядок меньших затратах машинного времени. Кроме того, интересно поведение собственных значений матрицы Якоби для стационарных состояний системы (1), рассчитываемых программой BIFOR2 в задаваемом интервале изменения параметра. На рис. 5, а показан характер изменения пары собственных значений λ_1 и λ_2 , имеющих в ходе расчета положительную вещественную часть; остальные семь собственных значений при $700 \text{ К} \leq T \leq 1000 \text{ К}$ строго вещественны и отрицательны. В точках бифуркации А и В вещественные части комплексно-сопряженных собст-

венных значений λ_1 и λ_2 обращаются в нуль. При удалении от точек A и B на некоторое расстояние λ_1 и λ_2 перестают быть комплексными, а их вещественные части принимают различные значения. Вне ограниченного точками A и B интервала они отрицательны (и соответствующие состояния равновесия системы (1) устойчивы), а внутри интервала от A до B (область колебаний) вещественные части λ_1 и λ_2 положительны. Таким образом, точка A соответствует $T_{wA} = T_{\min}$, а точка B — $T_{wB} = T^*$, и в той и другой имеет место бифуркация рождения цикла [13, 14]. Внутри интервала между T_{wA} и T_{wB} система (1) является существенно неустойчивой, что вообще характерно для релаксационных колебаний, амплитуда которых ограничивается выгоранием реакционноспособных реагентов.

Анализ рассчитываемых программой BIFOR2

коэффициентов бифуркационных формул показывает, что в окрестности T_{wA} существует неустойчивый предельный цикл, а при $T_w > T_{wA}$ имеет место «жесткое» возбуждение колебаний [14]. Существование неустойчивого предельного цикла при $T_w < T_{wA}$ подтверждается численными расчетами, так как даже незначительный по величине вывод системы из равновесия в этой области может повлечь за собой воспламенение газовой смеси. При $T_w > T_{wB}$ стационарное состояние реактора устойчиво, а при переходе через точку B с уменьшением T_w должно происходить «мягкое» возбуждение колебаний с плавным ростом амплитуды.

На рис. 5, б показана фазовая траектория (кривая 1) в плоскости $(T - x_{H_2O})$ для процесса, изображенного на рис. 4, а, и линия равновесных состояний соответствующей системы, рассчитанные программой BIFOR2 (кривая 2); штриховой линией обозначена неустойчивая часть этой кривой, а точки A и B соответствуют точкам бифуркации на рис. 5, а. Точки пересечения кривых 1 и 2 соответствуют воспламенению смеси, так как в них x_{H_2O} имеет минимальное значение на каждой из ветвей кривой 1. Стационарные состояния системы (1), получаемые численным расчетом при $T_w < T_{wA}$ и $T_w > T_{wB}$, точно ложатся на устойчивые ветви кривой 2. «Жесткое» возбуждение колебаний в точке A определяется рождением циклов большой амплитуды сразу при превышении T_{wA} . Отмеченное выше «мягкое» возбуждение колебаний в окрестности T_{wB} должно отображаться на фазовой траектории стягиванием предельных циклов в точку B .

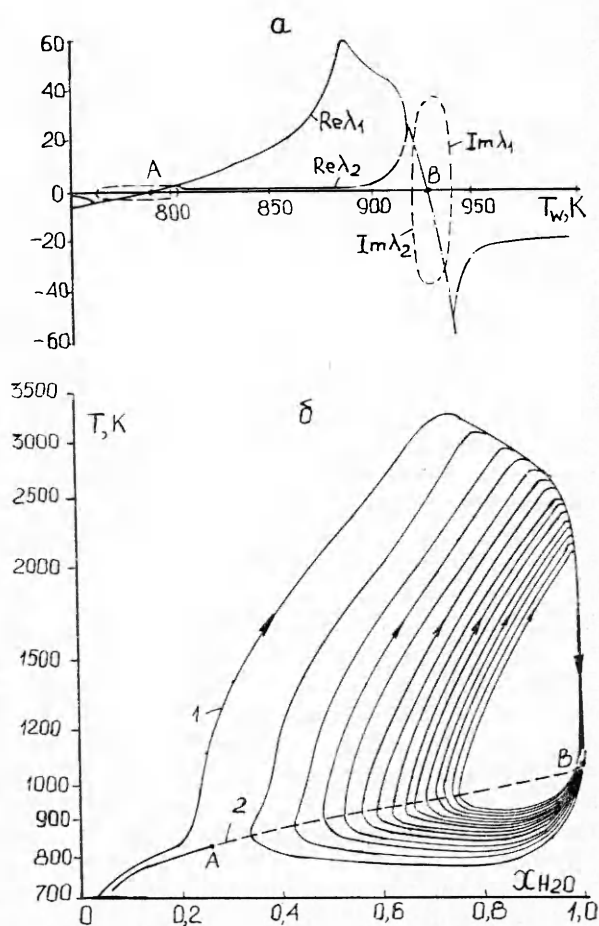


Рис. 5.

Численные расчеты показывают, что при $\beta < \beta_1$ так и происходит, т. е. при прогоне T_w от T_{\min} до T_{\max} амплитуда колебаний постепенно уменьшается и при $T_w \simeq T_{\max}$ плавно переходит в стационарный режим, как это показано на рис. 4, б ($\alpha = 1000$ Вт/(м² · К), $\beta \simeq 100$, $T_w = (875 + 5 \cdot t)$ К). Для этого случая оценка дает $T_{\max} \simeq 985$ К, а в численном расчете колебания плавно переходят в стационарное горение при $T_w \simeq 990$ К. В рассматриваемом же на рис. 4, а случае, как уже отмечалось, $\beta_1 > \beta > \beta_2$ (см. рис. 3, з) и колебания срываются в стационарное горение при $T_w \simeq T^*$, а амплитуда колебаний не успевает упасть до нуля, так как срыв колебаний имеет место при $x_{\text{н}} < x_{\text{н max}}$. Однако, хотя фазовая траектория и не стягивается в точку В, численные расчеты показывают, что в области $T_{wb} \simeq T^*$ каждой вспышке предшествует 2–3 цикла колебаний параметров малой амплитуды с нарастающим размахом (для температуры размах составляет от 0,5–1 до 10–30 К), т. е. запуск колебаний не носит чисто «жесткий» характер.

На рис. 4, в показаны результаты расчета процесса в реакторе с переменным $\tau_{\text{п}}$, что обеспечивается синхронным изменением проходных сечений на входе и на выходе реактора по закону $f_i = f_{0i} \cdot 0,05 \cdot t$, где f_{0i} — это базовые значения соответствующих проходных сечений, указанные выше ($T_w = 850$ К, $\alpha = 500$ Вт/(м² · К)). В начальный момент реактор заполнен парамп воды, чтобы не моделировать первоначальную вспышку, которая произошла бы при заполнении реактора смесью водорода и кислорода. Из формулы (4) следует, что при $T^* = T_w = 850$ К $\beta^* \simeq 30$, а при $\beta < \beta^*$ колебания существовать не должны из-за невыполнения условия потухания смеси. Отсюда определяем (при $\tau_{\alpha} \simeq 0,08$ с): $\tau_{\text{п}}^* = \tau_{\alpha} \beta^* = 2,4$ с. Так как у исходного реактора $\tau_{\text{п}0} \simeq 4$ с, то в результате получаем $f_i^*/f_{0i} = \tau_{\text{п}0}/\tau_{\text{п}}^* = 1,67$. Соответствующие значения, определенные уточняющими численными расчетами и программой BIFOR2, приведены в таблице.

Рассчитанные коэффициенты бифуркационных формул показывают, что в точке, соответствующей β^* , происходит бифуркация рождения цикла, а при $\beta > \beta^*$ существует устойчивое стационарное решение, в окрестности которого расположен неустойчивый предельный цикл; возникновение колебаний при $\beta < \beta^*$ носит «жесткий» характер. Программа BIFOR2 и численный расчет показывают еще одну точку бифуркации при $\beta = \bar{\beta}$ и $\bar{f}_i/f_{0i} \simeq 0,5$ (см. таблицу), в области которой устойчивое состояние также имеет в своей окрестности неустойчивый предельный цикл, а при $f_i > \bar{f}_i$ происходит «жесткое» возбуждение колебаний. Природа этого явления связана, по всей видимости, с тем, что при малых расходах выделяющегося в реакциях тепла недостаточно для развития взрыва, а оценку критического значения $\tau_{\text{п}}$, при котором начинаются колебания, можно получить из условия сохранения соотношения $\tau_{ad} > \tau_{\alpha}$ при $T \simeq T_w$. Из рис. 2, б определяем, что при $T = (850-870)$ К и $\tau_{\alpha} = 0,08$ с данное условие выполняется, если $x_{\text{H}_2\text{O}} > 0,4 \div 0,5$, что соответствует $g_{\text{H}_2\text{O}} > 0,5 \div 0,6$. Несложно показать, что уравнение баланса массы для продукта реакции из системы (1) можно приближенно записать (для $T \sim T_w$) в виде

$$\frac{dg_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \simeq - \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{\tau_{\text{п}}} + \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} W}{\rho} \quad (5)$$

(W — эффективная скорость реакции при $T \simeq T_w$). По аналогии с [1] можно из уравнения для температуры газа системы (4) получить

$$\tau_{ad} \simeq \frac{C_v \rho R_0 T_w^2}{QE W}, \quad (6)$$

где E — эффективная энергия активации реакции при $T \simeq T_w$, а Q — тепловой эффект суммарной реакции. Оценку E получаем из рис. 2, б

как угол наклона кривой $\lg \tau_{ad} = f(1/T)$; при $T = 850$ К, $p = 0,4$ МПа и $g_{H_2O} = 0,55$ имеем $E \approx 1,41 \cdot 10^8$ Дж/кмоль. Для этих же условий $C_v \approx 1900$ Дж/(кг · К), а $Q \approx 248,25 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Подставляем эти значения в выражение для τ_{ad} , полученное из (5) после подстановки в него W из (6) и приравнивания правой части нулю:

$$\tau_{ad} \approx \frac{g_{H_2O} Q E \tau_{ad}}{\mu_{H_2O} C_v R_0 T_w^2}.$$

При $g_{H_2O} = 0,5 \div 0,6$ получаем $\tau_{ad} \approx (6,81 \div 8,17)$ с, что соответствует $f_i/f_{oi} \approx 0,49 \div 0,59$, что достаточно хорошо согласуется с численным расчетом и результатами анализа бифуркаций (см. таблицу), подтверждающими также, что колебания существуют при $g_{H_2O} < 0,6$.

На рис. 4, *г* показан расчетный случай с варьированием τ_{ad} путем изменения коэффициента теплоотдачи по формуле $\alpha = 20 \cdot t$ Вт/(м² · К) при $T_w = 850$ К и обычных расходных характеристиках. В расчете на рис. 4, *г* изменяется от 0 до 1000 Вт/(м² · К), что вполне возможно в реальных процессах конвективного теплообмена высокоскоростного газа со стенкой, например, в аппаратах циклонного типа [15]. Однако того же самого эффекта можно достичь и при гораздо меньших α , регулируя соотношение $\alpha S/V$ изменением геометрии реактора. Для процесса, представленного на рис. 4, *г*, характерны три момента: первое воспламенение, происходящее при $\alpha_0 \approx (30 \div 40)$ Вт/(м² · К), когда количество подводимого тепла становится достаточным для поджигания газовой смеси; значение $\alpha \approx \alpha_1$, при котором реактор из режима стабильного горения срывается в колебания, и $\alpha = \alpha_2$, при котором колебательное горение прекращается. Оценки для α_1 и α_2 и их значения, полученные уточненным численным расчетом и методами теории бифуркаций, приведены в таблице. Оцениваем α_1 по формуле (4): $\beta_1 \approx 28,2$ при $T^* = T_w = 850$ К, $T_f = 3000$ К, $T_{max} = 960$ К, $g_{max} = 0,9$. Отсюда легко получить $\alpha_1 \approx 335$ Вт/(м² · К). Оценка α_2 получается из условия выхода $T_w = 850$ К из интервала температур, при которых колебания возможны: по рис. 2, *б* находим $\tau_{ad} \approx 0,0251$ с, при котором $T_{min} = 850$ К для $x_{H_2O} = 0$; приравняв из отмеченных выше соображений $\tau_{ad} = \tau_{ad}$, получаем $\alpha_2 \approx 1340$ Вт/(м² · К). Из таблицы ясно, что величина α_1 хорошо согласуется с результатами других методов, а оценка α_2 завышена примерно в 1,5 раза. Программа BIFOR2 показывает, что в области определенного ею значения α_1 существует устойчивый предельный цикл, а численный расчет дает при $\alpha \approx \alpha_1$ процесс с предварительной раскачкой колебаний, аналогичный отмеченному выше для окрестности точки *B* на рис. 4, *а* и 5 (здесь также $T_w = T^*$). Если $\alpha > \alpha_2$, в окрестности устойчивого состояния существует неустойчивый предельный цикл, а при возврате в область с $\alpha < \alpha_2$ происходит «жесткое» возбуждение колебаний.

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что применение численного моделирования и методов теории бифуркаций к исследованию системы (1) приводит к хорошо согласующимся результатам, а методика оценки границ устойчивости с помощью феноменологических критериев в большинстве случаев дает как минимум удовлетворительные результаты, несмотря на весьма грубые допущения, принятые при ее обосновании. Кроме того, такая методика позволяет анализировать физические особенности протекающих в реакторе процессов, численные расчеты демонстрируют детальную эволюционную картину этих процессов, а бифуркационный анализ определяет точные характеристики критических режимов и прогнозирует поведение реактора в их окрестности. Следует учесть, что оценки по характерным временам могут быть сделаны без применения ЭВМ практически за несколько минут (если уже построены зависимости для τ_{ad} , что само по себе является достаточно трудоемкой задачей); применение теории бифуркаций

требует на порядок большего времени и эффективность зависит от точности начального приближения стационарного состояния и критического значения параметра; локализация же граничных значений параметра с помощью численных расчетов даже с невысокой точностью (как, например, в таблице) требует еще на порядок больших затрат машинного времени. В свете сказанного представляется наиболее оптимальным комбинированное использование данных трех способов исследования устойчивости реакторов со сложными химическими реакциями: сначала на основе характерных времен получаем оценки для границ области колебаний; затем с помощью модели (1) проводим прикидочный расчет с целью получения начального приближения для программы типа BIFOR2, с использованием которой уже можно сделать точные оценки границ устойчивости; зная эти границы, легко определить объем расчетов по модели (1) для уточнения интересующих нас режимов работы реактора.

В заключение отметим, что предлагаемая методика оценки границ устойчивости реактора с использованием феноменологических критериев фактически сводит N -мерную задачу к задаче на плоскости (причем в самом упрощенном виде). Отсюда можно сделать вывод о том, что предлагавшиеся ранее [1—5] методики исследования устойчивости реактора идеального смешения могут быть использованы и для оценок границ устойчивости проточного реактора со сложными реакциями, если найти подходящую форму представления феноменологических характеристик реакции, а типы потери устойчивости, описанные в [4], могут быть в принципе обнаружены и в случае сложных кинетик. Однако все это относится к колебаниям только релаксационного типа. Для исследования колебаний кинетической природы, а так же для анализа точных оценок границ устойчивости реактора со сложными реакциями необходимо использовать методы анализа устойчивости многомерных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
2. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов.— М.: Химия, 1972.
3. Абрамов В. Г., Мержанов А. Г. ТОХТ, 1975, 9, 6, 863.
4. Самойленко Н. Г., Ваганов Д. А., Абрамов В. Г. // Нестационарные процессы в катализе: Материалы Всесоюз. конф.— Новосибирск: ИК, 1979.— Ч. 2.
5. Буркина Р. С., Вилюнов В. Н. Хим. физика, 1985, 4, 12, 1703.
6. Ицкова П. Г., Лукьянов А. Т. // Первый Всесоюз. симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике: Тез. докл.— Черноголовка, 1984.— Т. 1.— Ч. 1.
7. Вилюнов В. Н., Рябинин В. К. ФГВ, 1986, 22, 6, 112.
8. Вилюнов В. Н., Рябинин В. К. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Проблемы теплоэнергетики.— Черноголовка, 1986.
9. Димитров В. И. Простая кинетика.— Новосибирск: Наука, 1982.
10. Теоретические основы и конструирование численных алгоритмов задач математической физики/Под ред. К. И. Бабенко.— М.: Наука, 1979.
11. Азатян В. В., Коган В. М., Нейгауз М. Г. и др. Кинетика и катализ, 1975, XVI, 3, 577.
12. Басевич В. Я., Когарко С. М., Нейгауз М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, 1, 43.
13. Марсден Дж., Мак-Кракен М. Бифуркация рождения цикла и ее приложения.— М.: Мир, 1980.
14. Хэссард Б., Казаринов Н., Вэн И. Теория и приложения бифуркации рождения цикла.— М.: Мир, 1985.
15. Волчков Э. П. Пристенные газовые завесы.— Новосибирск: Наука, 1983.

Поступила в редакцию 25/V 1987