

10. V. R. Stull, G. N. Plass. J. Opt. Soc. Amer., 1900, 50, 2.
11. P. J. Foster, C. R. Howarth. Carbon, 1968, 6, 5, 719.
12. Далзелл, Сарофим. Тр. Амер. общ-ва инж.-механ. Теплопередача, 1969, 1, 96.
13. V. P. Tomaselli, R. Rivera, D. C. Edewaard e. a. Appl. Optics, 1981, 20, 22, 3961.
14. I. H. Jchikawa, K. Kobayashi. Carbon, 1966, 3, 3, 401.
15. S. C. Lee, C. L. Tien. 18-th Symp. (Intern.) on Combustion. Ontario, Canad, 1980.
16. Г. И. Левашенко, В. И. Анцулевич, А. И. Дидюков и др. ФГВ, 1985, 21, 6, 67.
17. К. С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде. М.: Гостехиздат, 1951.
18. А. П. Иванов, А. Я. Хайруллина. Изв. АН СССР. Сер. физика атмосферы и океана, 1966, 2, 7, 721.
19. А. П. Пришивалко, Е. К. Науменко. ЖПС, 1972, 17, 5, 855.
20. К. С. Шифрин. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света. Минск: Наука и техника, 1971.

Поступила в редакцию 2/VII 1985,
после доработки — 28/I 1986

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

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

Для исследования динамики газофазных химических реакций в проточных химических реакторах целесообразно перед этапом экспериментального моделирования проводить расчеты, позволяющие оценить характер поведения реактора на режимах запуска и регулирования. Наиболее простая модель химического реактора — реактор идеального смешения. Основные результаты по динамике воспламенения и нестационарного (в том числе и колебательного) горения в нем получены с использованием элементарной кинетики, включающей, как правило, одну реакцию [1, 2]. Однако большинство реакций горения газов имеют разветвленно-цепной механизм, что приводит к необходимости создания моделей горения в реакторе с использованием соответствующих кинетических механизмов [3].

В настоящее время большое внимание исследователей привлекает изучение кинетики взаимодействия газофазных H_2 и O_2 . Механизм этой реакции сравнительно хорошо изучен и используется как модельный при изучении закономерностей цепных реакций в газах. Однако исследование процессов окисления водорода в подавляющем большинстве работ ограничивается рассмотрением закрытых систем без учета массообмена с окружающей средой [4, 5]. Изучение подобных процессов в открытых системах само по себе может дать интересную информацию об особенностях процессов воспламенения, погасания, стационарного и нестационарного горения в зависимости от интенсивности тепло- и массообмена, организации инициирования горения, соотношения расходов H_2 и O_2 и т. д.

Цель работы — исследование нестационарных процессов, в том числе воспламенения в реакторе идеального смешения на примере максимального кинетического механизма окисления водорода.

В рассматриваемом реакторе постоянного объема протекает m односторонних элементарных реакций между n компонентами (обратимые реакции рассматриваются как две независимые) со стехиометрическими уравнениями

$$\sum_{j=1}^n v_{ij} A_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

(v_{ij} — стехиометрические коэффициенты).

Ряд компонентов поступает в газообразном виде независимо друг от друга с массовыми расходами G_j^+ . Реагирующая смесь отводится во внешнюю среду с расходом G^- . С целью повышения качества моделиро-

вания процессов массообмена в реакторе используется зависимость для истечения идеального газа через отверстия $G = F\varphi\sqrt{RT}$, где p , RT — давление и работоспособность газа перед отверстием; F — площадь проходного сечения отверстия; φ — функция, вид которой зависит от типа истечения (критического или докритического).

Температура газовой смеси изменяется за счет тепловых эффектов реакций и теплообмена газа со стенкой и притока и уноса тепла входящими и уходящими компонентами.

Уравнение баланса массы для каждого компонента позволяют получить n дифференциальных уравнений для изменения мольных концентраций

$$\frac{dc_j}{dt} = \frac{G_j^+ - G_j^-}{\mu_j V} - \sum_{i=1}^m \nu_{ij} w_i. \quad (1)$$

Здесь μ_j , c_j — молекулярная масса и мольная концентрация j -го компонента; V — объем реактора; w_i — скорость i -й химической реакции; t — время; $G_j^- = G^- \mu_j c_j / \rho$ — расход j -го реагента.

Из уравнения баланса энергии для реактора (без учета кинетической энергии газовой смеси и с учетом сжимаемости газа) получаем выражение, характеризующее изменение температуры:

$$\rho c_V \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^n \left[\frac{G_j^+ h_j(T_j) - G_j^- h_j(T)}{\mu_j V} + (R_0 T - h_j(T)) \frac{dc_j}{dt} \right] - \frac{\alpha S}{V} (T - T_w), \quad (2)$$

где T , T_j — температуры газовой смеси в реакторе и j -го компонента на входе соответственно; $h_j(T)$ — парциальная мольная энтальпия j -го компонента при T ; R_0 — универсальная газовая постоянная; $R_0 c_V$ — газовая постоянная и теплоемкость газовой смеси; α — коэффициент теплоотдачи на стенке; S — площадь стенок; ρ — плотность газа; T_w — температура стенки.

В соответствии с законом действующих масс

$$w_i = a_i T^{b_i} \exp(-e_i/T) c_M^{\nu_{iM}} \prod_{j=1}^n c_j^{\nu_{ij}}.$$

Здесь c_M — концентрация третьей нейтральной частицы M ; ν_{ij} — порядок i -й реакции по j -му компоненту; a_i , b_i , e_i — константы коэффициента скорости реакции.

Таким образом, из (1), (2) образуется система из $n+1$ обыкновенных дифференциальных уравнений с нелинейной правой частью, обладающая свойством «жесткости» из-за большого разброса в темпах протекания отдельных элементарных реакций и процессов массо- и теплообмена (различие может достигать 10–12 порядков и более). Для решения на ЭВМ использован вычислительный алгоритм, предложенный в [6, 7].

При моделировании химических процессов применялись следующие механизмы взаимодействия водорода с кислородом:

1) максимальный кинетический механизм на основе данных [5], состоящий из 30 обратных элементарных стадий (см. таблицу). Некоторое отличие параметров скоростей реакций от [5] обусловлено тем, что для прямой реакции 18 и обратных 13, 16, 19, 20, 22, 26 значения a_i скорректированы через константы равновесия; данные для обратных реакций 15, 21 и прямой 23 заданы с учетом рекомендаций [8]. Этот механизм назовем моделью 1, для него $m = 60$;

2) полученный путем сокращения механизма 1 в соответствии с рекомендациями [4, 5, 8] и состоящий из 17 обратимых реакций: 1–3, 5–7, 9–14, 17, 19, 20, 22, 23 (модель 2, $m = 34$, параметры скоростей реакций те же);

3) состоящий из 19 обратимых реакций, предложенный в [4] (модель 3, $m = 38$).

Номер реакции	Реакция	Прямая реакция			Обратная реакция		
		a_i	b_i	e_i	a_i	b_i	e_i
1	$H + O_2 = OH + O$	$2,0 \cdot 10^{11}$	—	8 510	$1,6 \cdot 10^{10}$	—	380
2	$O + H_2 = OH + H$	$1,8 \cdot 10^7$	1 4 480		$7,8 \cdot 10^6$	1	3 480
3	$H_2 + OH = H + H_2O$	$2,2 \cdot 10^{10}$	—	2 610	$9,72 \cdot 10^{10}$	—	10 220
4	$2OH = O + H_2O$	$6,3 \cdot 10^9$	—	550	$6,25 \cdot 10^{10}$	—	9 200
5	$H_2 + M = 2H + M$	$2,2 \cdot 10^{15}$	—1 51 610		$1,0 \cdot 10^9$	—	0
6	$H_2O + M = OH + H + M$	$2,61 \cdot 10^{13}$	—	53 800	$1,4 \cdot 10^{17}$	—2	0
7	$OH + M = O + H + M$	$1,535 \cdot 10^{13}$	—	51 300	$1,0 \cdot 10^{10}$	—	0
8	$O_2 + M = 2O + M$	$9,0 \cdot 10^{15}$	—1 59 400		$6,0 \cdot 10^8$	—	0
9	$H_2 + O_2 = 2OH$	$1,0 \cdot 10^{10}$	—	19 260	$3,62 \cdot 10^8$	—	10 320
10	$HO_2 + M = H + O_2 + M$	$2,4 \cdot 10^{12}$	—	23 100	$3,62 \cdot 10^9$	—	—500
11	$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$	$9,0 \cdot 10^8$	—	11 000	$1,7 \cdot 10^9$	—	1 910
12	$HO_2 + H_2 = OH + H_2O$	$1,0 \cdot 10^8$	—	12 000	$1,65 \cdot 10^6$	—	27 600
13	$HO_2 + H = 2OH$	$1,7 \cdot 10^{11}$	—	900	$3,5 \cdot 10^{10}$	—	20 500
14	$HO_2 + O = OH + O_2$	$2,4 \cdot 10^{10}$	—	0	$6,0 \cdot 10^{10}$	—	27 900
15	$HO_2 + OH = H_2O_2 + O$	$3,8 \cdot 10^9$	—	10 600	$2,0 \cdot 10^{10}$	—	3 000
16	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	$1,1 \cdot 10^{10}$	—	300	$4,63 \cdot 10^9$	0,5	36 600
17	$HO_2 + H_2O = OH + H_2O_2$	$1,77 \cdot 10^{10}$	—	16 900	$1,0 \cdot 10^{10}$	—	800
18	$H_2O + OH = H_2O_2 + H$	$3,01 \cdot 10^{11}$	—	41 100	$0,7 \cdot 10^{12}$	—	4 800
19	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$4,0 \cdot 10^9$	—	0	$8,83 \cdot 10^8$	0,5	20 000
20	$H_2O_2 + M = 2OH + M$	$1,2 \cdot 10^{14}$	—	22 900	$1,6 \cdot 10^9$	—	—2670
21	$OH + O + M = HO_2 + M$	$8,0 \cdot 10^8$	—	0	$6,5 \cdot 10^{14}$	—	32 580
22	$H + HO_2 = H_2O + O$	$1,14 \cdot 10^{10}$	—	380	$2,14 \cdot 10^{10}$	—	28 700
23	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$2,5 \cdot 10^{10}$	—	350	$1,25 \cdot 10^{11}$	—	28 700
24	$H_2 + O_2 = H_2O + O$	$8,0 \cdot 10^{10}$	—	27 000	$3,0 \cdot 10^{10}$	—	26 860
25	$H_2 + O_2 + M = H_2O_2 + M$	$3,07 \cdot 10^7$	—	10 990	$3,0 \cdot 10^{10}$	—	25 000
26	$H_2 + O + M = H_2O + M$	$3,0 \cdot 10^8$	—	0	$5,4 \cdot 10^{11}$	—	55 000
27	$O + H_2O + M = H_2O_2 + M$	$9,0 \cdot 10^7$	—	6 000	$6,0 \cdot 10^{11}$	—	23 000
28	$O + H_2O_2 = H_2O + O_2$	$2,0 \cdot 10^8$	—	12 300	$1,0 \cdot 10^9$	—	56 000
29	$H_2 + H_2O_2 = 2H_2O$	$6,0 \cdot 10^9$	—	11 000	$6,0 \cdot 10^9$	—	54 750
30	$H + HO_2 + M = H_2O_2 + M$	$2,0 \cdot 10^8$	—	600	$2,5 \cdot 10^{12}$	—	45 600

Примечание. Используются размерности: м, кмоль с, К.

Кинетические механизмы описывают взаимодействие друг с другом веществ: O_2 , H_2 , H , O , OH , HO_2 , H_2O и H_2O_2 , таким образом, в системе (1), (2) $n = 8$, а количество уравнений равно девяти. Суммарное давление p в реакторе является зависимым параметром и определяется как сумма парциальных давлений компонентов газовой смеси.

На основе трех кинетических моделей поставлен ряд математических экспериментов по описанной выше методике, реализованной в виде программы на языке ФОРТРАН-IV. Во всех случаях исследовалось поведение реактора, представляющего собой сферу диаметром 0,15 м, на вход которого поступают H_2 и O_2 ($F_{H_2} = 2,67 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, $F_{O_2} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$) при давлении подачи 1,5 МПа. Истечение из реактора происходит через отверстие с $F^- = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ в среду $p^- = 0,1 \text{ МПа}$. Различные варианты расчетов отличаются друг от друга только параметрами исходной газовой смеси в реакторе и температурами исходных веществ на входе.

Первая группа расчетов моделирует процесс воспламенения газовой смеси в реакторе при подаче в него предварительно подогретых до 1000 К исходных O_2 и H_2 . На рис. 1 показаны кривые (1, 2, 3 соответствуют номеру модели), характеризующие изменение во времени основных характеристик реактора при одновременной подаче H_2 и O_2 и температуре газовой смеси в камере $T = 300 \text{ К}$, где $p_{O_2} = p_{H_2} = 0,05 \text{ МПа}$. Расчеты производили для трех кинетических механизмов при отсутствии теплообмена

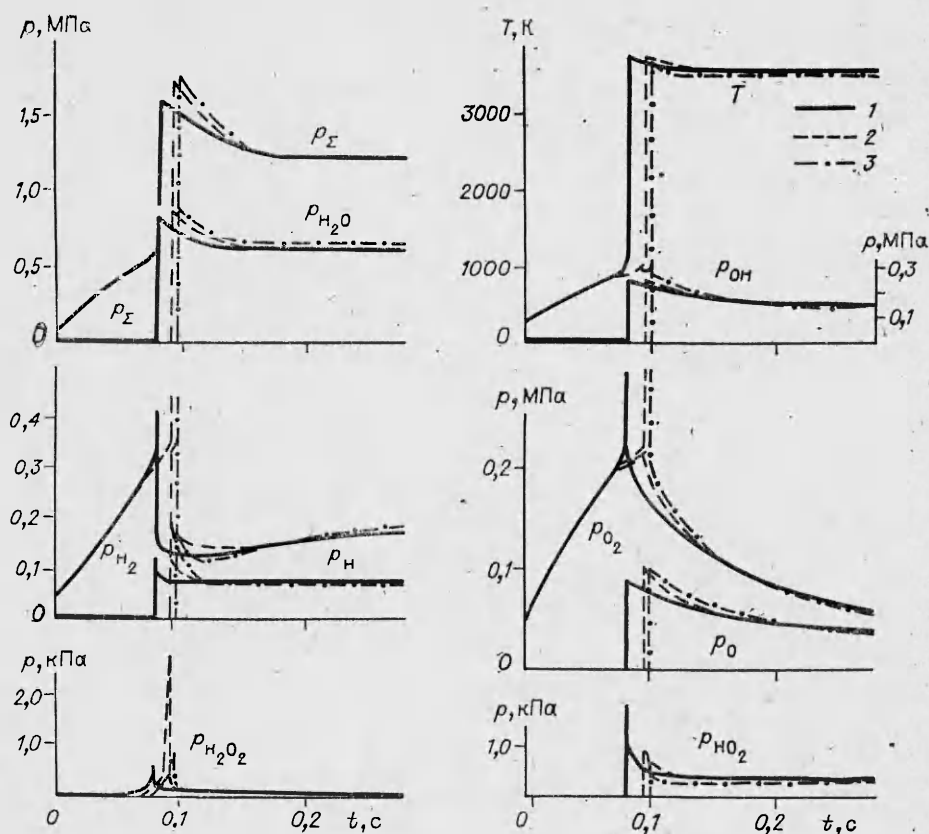


Рис. 1.

газовой смеси со стенкой ($\alpha = 0$). По мере поступления подогретых O_2 и H_2 суммарное давление в камере p_{Σ} и температура газовой смеси растут, при этом начинают увеличиваться концентрации и всех остальных компонентов за счет протекания некоторых реакций, идущих при низких температурах. Особенно ощутимо растет концентрация H_2O_2 . С дальнейшим повышением T развивается тепловой взрыв, который происходит за время порядка 0,2 мкс.

Сравнение результатов расчета по трем моделям свидетельствует о том, что качественно они одинаково описывают процесс воспламенения, хотя имеется различие в поведении парциальных давлений HO_2 и H_2O_2 . Это связано, очевидно, с исключением из моделей 2 и 3 ряда реакций с этими веществами, а также отличием значений констант скоростей реакций в модели 3. Эти же факторы повлияли и на изменение критических условий воспламенения, что увеличило период задержки воспламенения по сравнению с моделью 1 на 0,015 с. После воспламенения параметры реактора плавно в течение ~ 1 с выходят на установившийся режим, при этом лимитирующими являются процессы массообмена реактора с внешней средой, а химические процессы, протекающие с гораздо более высокой скоростью, быстро подстраиваются под изменение физических параметров камеры. Так как в исходном состоянии в камере находилась смесь с избытком O_2 , а на вход компоненты поступают в стехиометрическом соотношении, в послевзрывном периоде имеет место смещение квазистационарного состояния процесса в сторону стехиометрического горения, что выражается (см. рис. 1) в сравнительно медленном увеличении p_{H_2} и уменьшении p_O до стабилизации процесса. В том, что значения концентраций компонентов газовой смеси очень близки к равновесным при данной установившейся температуре в камере, можно легко убедиться, продолжив расчет и задав $F_{O_2} = F_{H_2} = F^- = 0$.

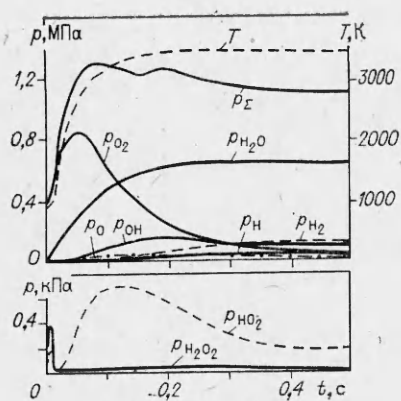


Рис. 2.

модель 1 при $\alpha = 0$. По мере поступления O_2 и H_2 соотношение исходных компонентов в камере изменяется от бесконечности до стехиометрического, за счет чего воспламенение происходит плавно. Интересно поведение парциальных давлений HO_2 и H_2O_2 , имеющих в начале периода воспламенения пики, относительно резко спадающие при увеличении температуры смеси и затем снова увеличивающиеся по мере изменения физических параметров камеры.

Вторая группа численных экспериментов относится к исследованию процесса запуска камеры при подаче в него компонентов без предварительного подогрева. На рис. 3 отражены результаты расчета случая с тепловым инициированием процесса горения. На вход реактора с горячими стенками постоянной температуры ($T_w = 950\text{ K}$) и развитым теплообменом ($\alpha = 1000\text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$) подаются O_2 и H_2 без подогрева ($T_j = 300\text{ K}$). В начальный момент в камере находится чистый O_2 при $T = T_w$ и $p = 0,1\text{ МПа}$. По мере заполнения камеры горючей смесью происходит ее прогрев и развивается тепловой взрыв, конечная фаза которого показана в растянутом виде на рис. 3. В ходе теплового взрыва имеет место всплеск концентраций активных центров. Затем в течение примерно $0,5\text{ с}$ реактор выходит на режим установившегося горения, соответствующий равновесию потоков массы тепла при данных параметрах системы. Для сравнения на рис. 3 показаны кривые для p_Σ и T аналогичного режима запуска, но при $T_w = 900\text{ K}$. Снижение T_w на 50 K приводит к тому, что тепла, подводимого к газу от стенки, становится недостаточно для инициирования горения и реактор работает в режиме проточной емкости с подогревом газа.

На рис. 4 приводятся результаты моделирования химического инициирования процесса горения в «холодной» ($T = 300\text{ K}$) смеси O_2 и H_2 ($p_{O_2} = p_{H_2} = 0,05\text{ МПа}$). Если к этой смеси в начальный момент времени каким-либо способом добавить некоторое количество радикалов O и H с парциальным давлением $p_O = p_H = 5\text{ кПа}$, то это приводит к взрывному воспламенению смеси. Сам процесс воспламенения, протекающий за время $\sim 0,6\text{ мкс}$, показан в растянутом виде в левой части рис. 4. По мере поступления в реактор исходных веществ O_2 и H_2 процесс горения стабилизируется, при этом лимитирующими, как и раньше, являются процессы массообмена камеры с внешней средой. Уменьшение p_{O_2} и увеличение p_{H_2} на этом участке объясняются теми же причинами, что и для рис. 1.

Во всех приведенных выше результатах расчетов следует отметить достаточно сложное поведение в ходе воспламенения парциальных давлений HO_2 и H_2O_2 . Следует также учитывать, что использованные кинетические механизмы имеют ограничения в области их применимости [4, 5] по давлению ($p \leq 1,5\text{ МПа}$) и температуре ($T \leq 300\text{ K}$), поэтому полученные результаты являются оценочными и служат для демонстрации возможностей предложенной методики. Очевидно, что описанным спосо-

Изменение концентраций компонентов в течение 5 с такого режима не превышает заданной точности расчета. Полученные результаты дают основание принять для дальнейших расчетов модель 1, содержащую максимум информации о кинетике окисления водорода.

Избежать взрывного воспламенения смеси можно, если первоначально заполнить весь объем реактора одним из подогретых исходных веществ, а затем подать второй компонент. На рис. 2 показан случай, когда камера первоначально заполняется чистым O_2 при $T = 1000\text{ K}$, а затем начинает подаваться H_2 при той же температуре. В этом расчете использована

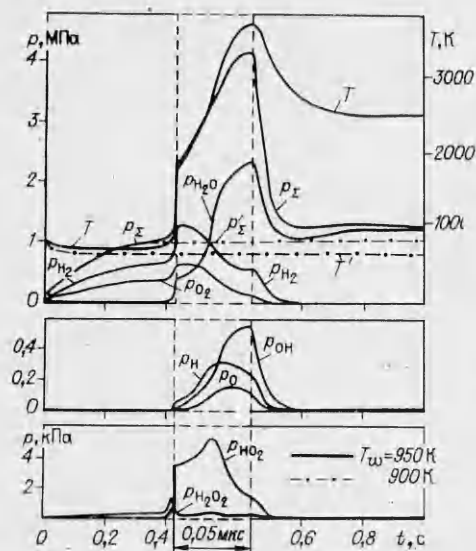


Рис. 3.

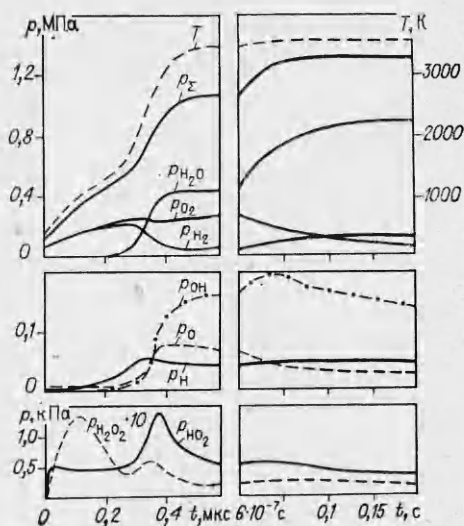


Рис. 4.

бом можно исследовать не только динамику процессов горения смеси O_2-H_2 в реакторе идеального смешения, но и другие химические процессы в газовой фазе при условии, что известен их кинетический механизм и его характеристики. В целом можно отметить, что данная методика применима для исследования нестационарных процессов химического взаимодействия газов в системах, позволяющих представить их целиком или поэлементно в виде реактора идеального смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
3. В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегадин, В. М. Ермолаев и др.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногоровка, 1977.
4. В. Т. Гонтковская, И. С. Горлополова, В. Я. Басевич. ФГВ, 1981, 17, 1, 64.
5. В. И. Димитров. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.
6. Теоретические основы и конструирование численных алгоритмов задач математической физики/Под ред. К. И. Бабенко. М.: Наука, 1979.
7. В. В. Азатян, А. М. Коган, М. Г. Нейгауз и др. Кинетика и катализ, 1975, XVI, 3, 577.
8. Eugene P. Dougherty, Hershel Rabitz. J. Chem. Phys., 1980, 72, 12, 6571.

Поступила в редакцию 16/1 1984,
после доработки — 17/II 1986

РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЦЕССА В ПРОТОЧНОЙ КАМЕРЕ С ВОЛНАМИ ЭНТРОПИИ (концентрации)

Б. Ф. Гликман, А. С. Лосенков

(Москва)

Введение. Вопрос о влиянии энтропийных волн на устойчивость процесса в проточной камере обсуждался в [1—3]. Волны энтропии возникают в камерах сгорания, топках, проточных химических реакторах и т. д. В большинстве случаев эффекты, связанные с энтропийными волнами, рассматриваются в качестве дополнительных факторов, влияющих на акустические свойства системы. В данной работе рассматривается новый ме-