

К некоторому уменьшению эффекта ингибирования может привести реакция алкильного радикала с O_2 , протекающая при невысоких температурах частично по пути образования альдегида и активного центра цепей — радикалов OH. Однако, согласно данным работ [5, 8], реакция $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4O + OH$ в условиях, подобных рассмотренным в настоящей работе, практически не протекает.

Поступила в редакцию
9/X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
2. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов. Докл. АН СССР, 1969, **184**, 3, 625.
3. Н. А. Wagner, J. Wolfgrum. Angewandte Chemie, 1971, **10**, 9, 604.
4. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский. Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1955.
5. R. R. Baldwin, A. Melwin. J. Chem. Soc., 1964, 5, 1785.
6. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян. Ж. всесоюзн. хим. общества им. Менделеева, 1966, **11**, 2, 162.
7. В. В. Азатян. Сб. «Ингибирование цепных газовых реакций». Алма-Ата, Изд-во КазГУ, 1970, стр. 22.
8. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker. 13-th Symposium on Combustion, 1971, p. 291.
9. В. В. Азатян, А. Н. Баратов и др. Кинетика и катализ (в печати).
10. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
11. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
12. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, **2**, 3, 340.
13. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, a. o. Evaluated kinetic dataes for high temperature reactions. London, 1972, 1.
14. В. В. Азатян. Канд. дисс., ИХФ АН СССР. М., 1963.
15. В. В. Азатян. Докл. АН СССР, 1971, **196**, 3, 617.
16. B. Khow, J. E. Morgan, H. J. Schiff. J. Chem. Phys., 1969, **50**, 1, 66.
17. D. J. Cheng, P. L. Blackshear. J. Chem. Phys., 1972, **56**, 1, 213.
18. В. В. Азатян, А. И. Поройкова. Докл. АН СССР, 1972, **203**, 4, 1100.
19. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
20. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1972, **200**, 4, 878.
21. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 9.
22. М. А. А. Ступе, В. А. Thrush. Proc. Roy. Soc., 1963, **A 275**, 1363, 559.
23. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальзоре. Кинетика и катализ, 1969, **10**, 4, 701.
24. J. E. Venpette, D. R. Blackmore, 13-th Symposium on Combustion, 1971, p. 51.
25. В. В. Азатян, Л. Б. Романович. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 5, 941.

УДК 662.58

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА

В. И. Головичев, В. И. Димитров, Р. И. Солоухин
(Новосибирск)

Механизм высокотемпературного окисления и горения водорода исследован достаточно подробно [1], включая многие количественные данные о скоростях элементарных стадий процесса [2]. Существует

также и серия численных расчетов, моделирующих развитие воспламенения в тех или иных термических условиях [3—7]. Следует заметить, что численные расчеты различных авторов отличаются своими начальными условиями и исходным количеством активных центров в реагирующей гомогенной смеси, что, по-видимому, и объясняет довольно значительные расхождения результатов проведенных вычислений между собой и существующими экспериментальными данными [3—11]. В настоящей работе проведено численное интегрирование системы кинетических уравнений, описывающих реакцию воспламенения и горения водорода, для различных исходных состояний и кинетических моделей системы (введение добавок, изменение начального уровня концентрации активных центров, добавление паров воды). Цель таких вычислений — выявление чувствительности кинетической модели к влиянию изменений малых начальных концентраций активных центров и определение роли неизотермичности процесса воспламенения. Проводится также сопоставление с экспериментальными данными о задержках воспламенения.

Для температур в диапазоне 1000—2000° К, давлений 1—10 атм и $\alpha=0,5$ —5 механизм воспламенения и горения смеси водорода с воздухом может быть описан последовательностью элементарных стадий, представленных в таблице.

Реакции диссоциации компонент исходной смеси (реакции 5—9) ведут к зарождению активных центров Н, О, OH, генерирующих в дальнейшем по реакциям 1—3 сплошь разветвленную цепь. Как известно, реакции 1—3 несут основную ответственность на стадиях разветвления, причем фактически реакция 1 сильно затруднена и идет гораздо медленнее, чем 2 и 3, являясь, таким образом, «узким местом» в цепи. Иными словами, вслед за медленной реакцией 1 почти мгновенно следуют реакция 2 радикала О и 3 радикала OH, образовавшегося в реакциях 1 и 2. Очевидно, что именно реакция 1 определяет в основном протекание процесса в целом.

Включение в механизм процесса реакции 11 позволяет учесть дополнительные возможности развязки «узкого» места в кинетической цепи. Реакция 11 — альтернатива продолжения цепи по радикалам

Номер реакции	Реакция	k_f	k_b
1	$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	$3 \cdot 10^{11} \exp(-17500/RT)$	$2,48 \cdot 10^{10} \exp(-1315/RT)$
2	$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	$3 \cdot 10^{11} \exp(-8020/RT)$	$1,30 \cdot 10^{11} \exp(-4950/RT)$
3	$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	$3 \cdot 10^{11} \exp(-6010/RT)$	$1,33 \cdot 10^{12} \exp(-21780/RT)$
4	$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	$3 \cdot 10^{11} \exp(-6010/RT)$	$3,12 \cdot 10^{12} \exp(-24900/RT)$
5	$H_2 + M \rightleftharpoons 2H + M$	$1,85 \cdot 10^{14} T^{-1} \exp(-107600/RT)$	10^{10}
6	$H_2O + M \rightleftharpoons H + OH + M$	$9,66 \cdot 10^{15} T^{-1} \exp(-123600/RT)$	10^{11}
7	$OH + M \rightleftharpoons O + H + M$	$8 \cdot 10^{13} T^{-1} \exp(-103700/RT)$	10^{10}
8	$O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	$5,8 \cdot 10^{13} T^{-1} \exp(-120500/RT)$	$6 \cdot 10^8$
9	$H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH$	$2,72 \cdot 10^{10} \exp(-58000/RT)$	$8,34 \cdot 10^7 \exp(-20500/RT)$
10	$2OH + M \rightleftharpoons H_2O_2 + M$	$8,4 \cdot 10^8 \exp(+5300/RT)$	$1,17 \cdot 10^{14} \exp(-45500/RT)$
11	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	$3,71 \cdot 10^8 \exp(+1870/RT)$	$2,4 \cdot 10^{12} \exp(-45870/RT)$
12	$HO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + H$	$2 \cdot 10^8 \exp(-24000/RT)$	$1,47 \cdot 10^9 \exp(-8000/RT)$
13	$HO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + OH$	$10^6 \exp(-27000/RT)$	$1,28 \cdot 10^{10} \exp(-1400/RT)$

П р и м е ч а н и е. Размерность констант скорости реакций второго порядка — $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$, скорости реакций третьего порядка — $\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$. Численные значения констант скоростей 1—8 взяты по [3], значение k_9 рассчитано с использованием данных [16—20], значения k_{10} — k_{13} приняты по [1, 2, 18, 21].

Н и OH, конкурирующая с реакцией 1. В области низких температур и высоких давлений она является реакцией обрыва, в области высоких температур и низких давлений — реакцией продолжения, и малоактивный радикал NO₂ дает через реакции 12 и 13 новый активный центр. Если исключить из схемы реакции 9—13, получаем механизм, хорошо известный из литературы [7]. Этот механизм рассматривается здесь в качестве модельного. Считаем, что отсутствие учета дополнительного обрыва в такой схеме в области низких температур и дополнительных возможностей продолжения цепи в области высоких температур в основном и объясняет отклонение результатов расчетов по [4—7] от экспериментальных данных на границах исследуемого диапазона параметров (рис. 1). Таким образом, первой причиной, объясняющей отклонения расчетов от эксперимента на границах анализируемого диапазона внешних условий, может быть фактическое изменение кинетической схемы процесса.

При решении задачи об определении времени задержки воспламенения практикуются два подхода: либо задается механизм зарождения цепи введением в кинетическую схему реакций 5—9, либо реакции зарождения исключены, а из каких-либо физических соображений задается начальное количество активных центров, как это сделано, например, в [12]. Для полноты описания различных реальных моделей воспламенения и возможностей сопоставления расчета с экспериментом в настоящей работе учитывались оба источника «поставки» активных центров — как из условий начального равновесия между молекулярными и атомарными компонентами топлива и окислителя, так и по реакциям зарождения 5—9, имеющимся в модельной схеме. При этом было выяснено, что относительный вклад обоих механизмов существенно неодинаков и меняется в зависимости от начальных параметров смеси.

В области низких температур существенную роль играют реакции зарождения и здесь ими пренебрегать нельзя, а в области высоких температур равновесные условия обеспечивают относительно большую долю активных центров, и здесь всякого рода «укороченные» кинетические схемы являются достаточно хорошим приближением для описания начальной стадии процесса. Неучет этого обстоятельства является

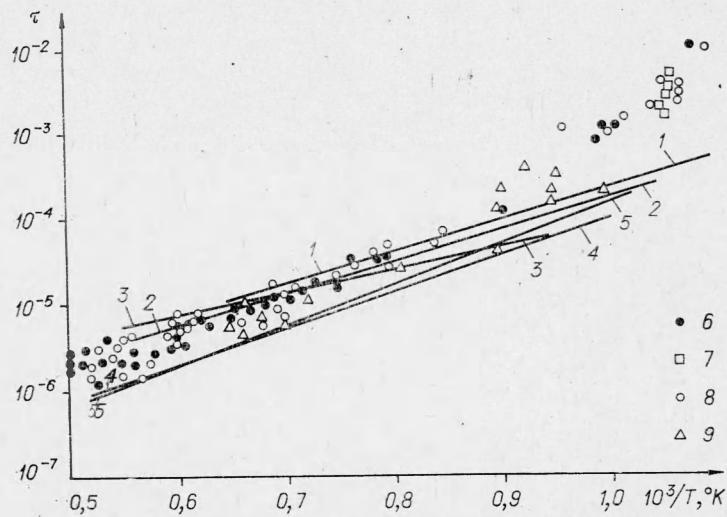


Рис. 1. Зависимость времени τ , с индукции от T :
1 — расчет по [4]; 2 — расчет по [5]; 3 — расчет по [6]; 4 — расчет по [7];
5 — настоящая работа, 6 — эксперимент по [8]; 7 — эксперимент по [9];
8 — эксперимент по [10]; 9 — эксперимент по [11].

второй причиной, вызывающей отклонение расчета от эксперимента в области низких температур, причем это отклонение тем сильнее, чем ниже температура. Ниже же температур $\sim 950^{\circ}\text{K}$ следует ожидать уже полного несоответствия расчета и эксперимента в связи с тем, что в этой области параметров расположен второй предел воспламенения, что ясно видно из рис. 1. Ниже рассматриваются физические модели процесса воспламенения, приводящие к существенно различным состояниям исходной смеси.

Модель А. Окислитель (воздух) и топливо (водород) разделены и каждый находится в равновесии при заданных температуре и давлении. Смешение реагирующих компонент происходит мгновенно, без потерь давления и энталпии — так, чтобы получившаяся смесь соответствовала заданным параметрам начального состояния p^0 , T^0 , α^0 . Принималось $[\text{H}_2\text{O}]^0 = [\text{H}_2\text{O}_2]^0 = [\text{HO}_2]^0 = [\text{OH}]^0 = 0$, момент смешения — начало отсчета.

Модель Б. Окислитель и топливо разделены. Часть топлива подается в окислитель и выжигается таким образом, чтобы температура равновесной смеси равнялась температуре топлива. Затем в исходную смесь добавляется остальное топливо так, чтобы после смешения реагирующих компонент без потерь давления и энталпии получившаяся смесь соответствовала заданным параметрам исходного состояния p^0 , T^0 , α^0 . Момент смешения — начало отсчета. Принималось $[\text{HO}_2]^0 = [\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 0$.

Модель С. Окислитель, топливо и вода (продукт реакции в газообразном состоянии) разделены и находятся в равновесии при заданных температуре и давлении. Смешение происходит мгновенно без потерь давления и энталпии. Момент смешения — начало отсчета. Принималось $[\text{HO}_2]^0 = [\text{H}_2\text{O}_2]^0 = 0$.

Далее система кинетических уравнений численно интегрировалась на ЭВМ совместно с уравнениями энергии и состояния. Период индукции определялся из условия $[\text{H}] = [\text{H}]_{\max}$. Описание метода интегрирования приведено в [13].

Модель А — обычная постановка задачи. Рассмотрение модели С позволяет выявить влияние паров воды на характерные особенности процесса горения. Модель Б должна ответить на вопрос о том, являются ли кинетически равноправными обычный воздух и воздух, подогретый выжиганием части топлива, поскольку в реальных устройствах в результате подогрева горением в смеси присутствуют вода и промежуточные продукты Н, О и ОН. Влияние этих примесей на кинетику реакций необходимо учитывать, например, при анализе процессов воспламенения в высокоскоростных потоках с горением. Расчеты времен задержки воспламенения по модели А привели к удовлетворительному согласию с известными литературными расчетами и к несколько более

точному совпадению с экспериментом (см. рис. 1). Результаты расчета по модели Б представлены на рис. 2, где для сравнения нанесена также зависимость для модели А. Следует подчеркнуть, что вдоль зависимости Б содержание воды $[\text{H}_2\text{O}]^0$ везде переменно и в точности равно тому количеству воды, которое получается в исходной равновесной смеси при ее подогреве до температуры T^0 выжиганием части

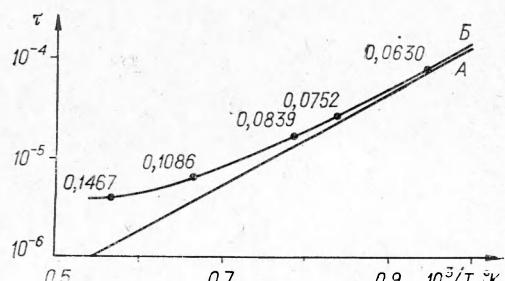


Рис. 2. Расчет времени задержки воспламенения для моделей А и Б. Цифры над кривой — содержание $[\text{H}_2\text{O}]^0$ (весовые доли), $p^0 = 1$ ат, $\alpha^0 = 1$.

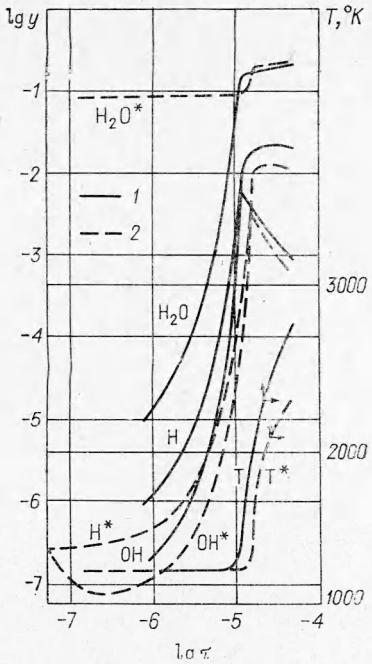


Рис. 3. Начальные условия
 $p^0=1$ ат; $\alpha^0=1$; $T^0=1280^\circ$ К.
1 — модель А $[H_2O]^0=0$; 2 — модель
Б $[H_2O]^0=0,0839$.

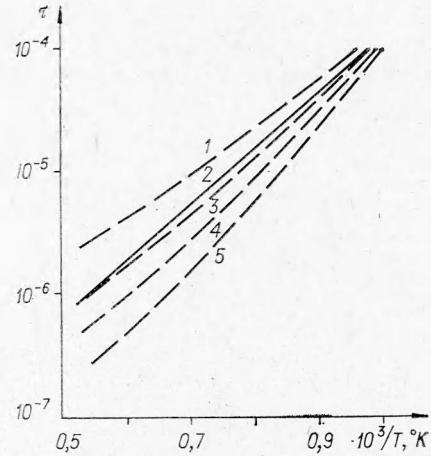


Рис. 4. Модель С, $p^0=1$ ат; $\alpha^0=1$.
Время индукции для малых и больших добавок воды.
1 — $[H_2O]^0=0,0839$; 2 — $[H_2O]^0=0$; 3 — $[H_2O]^0=0,008$;
4 — $[H_2O]^0=0,005$; 5 — $[H_2O]^0=0,001$.

водорода. Видно, что при сильном балластировании реагирующей смеси ($[H_2O]^0 > 0,05$) время задержки увеличивается, причем это увеличение тем больше, чем сильнее балластирована смесь.

Типичные кривые изменений неравновесных концентраций компонент смеси и температуры процесса для моделей А и Б представлены на рис. 3. Обращает на себя внимание необычный вид зависимости концентрации радикала OH. Вначале его равновесная концентрация выше, чем в модели А. Затем концентрация OH резко падает, и далее, в течение всего неравновесного процесса, хотя и нарастает, но остается меньше концентрации OH в модели А. Более энергичная рекомбинация OH на начальной стадии процесса в модели Б может быть объяснена энергетической «выгодностью» рекомбинации, дающей возможность в силу своей экзотермичности наиболее быстро и эффективно поднять температуру смеси, теплоемкость которой при прочих равных условиях на 15—20% выше, чем в модели А.

Расчет времени задержки воспламенения для модели С представлен на рис. 4,5. На рис. 4 для сравнения нанесена также зависимость для модели А ($[H_2O]^0=0$ и таким образом модель А — граничный случай моделей Б и С). Из этих данных следует, что если реагирующая смесь слабо балластирована ($[H_2O]^0 < 0,01$), то период задержки воспламенения сокращается, причем сначала это сокращение пропорционально степени балластирования. В дальнейшем, однако, при уменьшении степени балластирования ($[H_2O]^0 \rightarrow 0$) эффект относительного сокращения периода задержки воспламенения становится слабее, и, проходя через максимум,

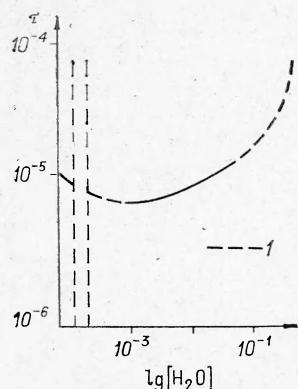


Рис. 5. Модель С. Начальные условия $p^0=1$ ат;
 $\alpha^0=1$; $T^0=1300^\circ$ К.
1 — непросчитанные зоны.

в граничном случае ($[H_2O]^0=0$) становится в точности равным нулю. Это хорошо иллюстрируется рис. 5, из которого следует, что минимум задержки воспламенения лежит в районах значений $[H_2]^0 \approx 0,001$, однако он определен неточно из-за дефицита машинного времени.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы. В анализируемых физических моделях начальные условия сильно отличны друг от друга, и исходные составы имеют разное количество активных центров и разные теплофизические характеристики. Увеличение

числа активных центров на начальной стадии процесса (кинетическое промотирование реакции) и повышение содержания воды (термическое ингибирование) — эффекты противоположного действия. Конкуренция этих эффектов приводит к тому, что, в зависимости от рассматриваемой физической модели и начальных условий, добавки воды могут как увеличивать, так и сокращать времена задержки воспламенения (см. рис. 2, 4). В смесях с высоким содержанием воды преобладает эффект термического ингибирования, что приводит к увеличению периода индукции. С понижением содержания воды этот эффект уменьшается, а при очень малых добавках $\sim 1\%$ начинает преобладать кинетический эффект, что приводит к сокращению времени индукции. При добавках воды $\sim 1,5\%$ эффекты равны, времена задержки воспламенения для моделей А и С составляют примерно одну и ту же величину, и смеси ($H_2 +$ воздух) и ($H_2 +$ воздух + H_2O) кинетически равноправны. Из рис. 4 также следует, что зависимость этого эффекта от значения T^0 очень слабая, а с понижением значения T^0 она ослабляется еще больше. Эффект двойственного влияния примесей воды на поведение периода индукции не может быть расчетно обнаружен, если в начальных условиях учитывать только изменение числа активных центров. В этом случае зависимость сокращения периода индукции от увеличения числа активных центров будет прямая и результаты наших расчетов находятся в соответствии с [14].

Влияние паров воды на времена задержки воспламенения для сильно разбавленных смесей было проверено экспериментально. На ударной трубе определялся период задержки воспламенения для смесей¹ $[0,01(2H_2+O_2)+0,99Ar]$ и $\{0,01[0,9(2H_2+O_2)+0,1H_2O]+0,99Ar\}$. Методика и техника эксперимента описаны ранее [15]. Численные расчеты для этого случая были проведены для анализируемой кинетической модели с заменой N_2 на Ar . Результаты эксперимента и расчета представлены на рис. 6 и дают удовлетворительное совпадение, что подтверждает вывод о том, что кинетический эффект сокращения периода индукции является более тонким и проявляется лишь при очень малых добавках воды.

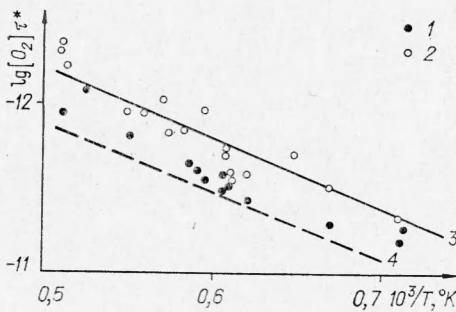


Рис. 6. Модель С для водородно-argonовой

смеси. Малые добавки.

1 — модель А, эксперимент, смесь $[0,01(2H_2+O_2)+0,99Ar]$; 2 — модель С, эксперимент, смесь $\{0,01[0,9(2H_2+O_2)+0,1H_2O]+0,99Ar\}$; 3 — расчет для модели С; 4 — расчет для модели А.

Литература

Поступила в редакцию
17/X 1972

¹ Объемные доли.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
2. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
3. Д. Моретти. РТК, 1965, 3, 2, 17.
4. С. Р. Фепитог, С. В. Джонс. J. Phys. Chem. 1958, **62**, 963.
5. И. А. Никколс, Т. С. Адамсон, Р. В. Моррисон. РТК, 1963, **10**, 15.
6. J. N. Momtchiloff, E. D. Taback, R. G. Buswell. IX-th Symposium (International) on Combustion, 1963, 220.
7. A. Ferri. J. Roy. Aeron. Soc., 1964, **68**, 575.
8. B. P. Mullins. Nato, Agard AG, 1952, 5/P2.
9. R. J. Swigert. Aeron. Eng. Lab. Rep., Princeton Univ, 1958, 432.
10. Р. Пэтч. РТК, 1961, **31**, 54.
11. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин. ДАН, 1964, **154**, 1425.
12. K. N. Bascombe. Comb. Flame, 1967, 11, 11.
13. В. И. Головичев, В. И. Димитров. ФГВ, 1972, 8, 1, 129.
14. R. Edelman, L. Spadassin. J. Spacecraft Rockets, 1969, **6**, 1442.
15. С. Г. Зайцев, Р. И. Солоухин. ДАН, 1958, **122**, 1039.
16. G. Skinner, G. H. Ringrose. J. Chem. Phys., 1965, **42**, 2190.
17. D. L. Ripley. Dissertation. Univ. of Texas, 1967.
18. H. Miyama, T. Takeyama. J. Chem. Phys., 1964, **41**, 2287.
19. D. R. White, G. E. Moore. X-th Symposium (International) on Combustion, 1954, 785.
20. W. G. Gardiner et al. J. Chem. Phys. 1968, **48**, 1665.
21. С. М. Гилинский, В. П. Шкадова, Т. С. Новикова. Отчет Института механики МГУ, № 987, 1969.

УДК 662.612

О ГОРЕНИИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ТУРБУЛЕНТНОМ ФАКЕЛЕ

Л. А. Вулис, О. А. Кузнецов, Л. П. Ярин
(Ленинград)

1. В развитие выполненных ранее исследований [1—3] рассмотрим более подробно осредненную структуру турбулентного гомогенного факела. Построим в приближении, обеспечивающем надежные качественные выводы и количественные оценки, распределение в поле течения (и, прежде всего, в зоне пламени) скорости газа и его параметров, удельных потоков тепла и плотности тепловыделения. В конечном счете — определим приведенные характеристики кинетики суммарной реакции (тепловыделения), протекающей в турбулентном потоке. Для того, чтобы эти характеристики можно было использовать в инженерном расчете факела, следовало установить их независимость от конкретных условий эксперимента. С этой целью в эксперименте (условия проведения которого описаны в [1, 2]) изучались два типа факелов — прямой и обращенный — с присущей им различной геометрией, аэродинамикой и условиями зажигания. В обоих случаях в опытах широко менялся с помощью механического турбулизатора [4] начальный уровень турбулентности. В эксперименте значения режимных параметров (состава горючей смеси и скорости истечения) поддерживались одинаковыми; в дополнительном — варьировались в определенных границах значения коэффициента избытка воздуха и скорости истечения.