

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ДИФфуЗИОННЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ ПЛАМЕНАХ ВОДОРОДА

Р. С. Тюльпанов, С. А. Михальчук

(Ленинград)

Горение водорода в воздушном потоке в энергетических установках не снимает проблемы загрязнения атмосферы окислами азота. Чрезвычайно важно поэтому определить воздействие различных факторов на образование этих окислов в разных условиях и, в частности, в диффузионных турбулентных пламенах. В таких пламенах при значительном уровне турбулентности реализуется очаговый механизм горения, и применительно к этому способу сжигания водорода проводится настоящее расчетное исследование.

В работе использована кинетическая схема окисления водорода Даффа [1] со значениями констант, успешно использованными в ряде задач [2]. Кинетическая схема синтеза окислов азота построена на основании представлений Зельдовича о цепном механизме этой реакции [3] с добавлением ряда реакций взаимодействия компонентов этих двух основных схем [4].

На основании экспериментальных исследований структуры диффузионных пламен водорода [5—7] получено, что эти пламена обладают следующими свойствами:

1) начиная с некоторого значения интенсивности турбулентности ε (для дозвуковых $\varepsilon > 0,05$) пламя приобретает ярко выраженную неоднородную структуру. Воспламенение и последующее горение смеси происходит в отдельных зонах факела;

2) размытие образовавшихся зон горения происходит достаточно медленно, так что среднее время жизни этих зон существенно больше лагранжевого турбулентного масштаба времени;

3) средний размер зон горения l значительно меньше среднего размера вихрей турбулентности. Следовательно, обмен веществом и теплом между зонами горения и окружающей средой будет осуществляться не турбулентным движением, а с помощью молекулярных процессов, существенно ускоренных турбулентностью.

Для воздушного потока с высокими значениями интенсивности турбулентности и температуры, в котором струя водорода образует отдельные зоны горения, развита модель диффузионного пламени, учитывающая описанные свойства [8, 9].

Рассмотрим диффузионный факел как систему очагов или точнее зон горения, в которых водород и воздух в начальный момент перемешиваются до молекулярного уровня за счет высоких значений кинетической энергии энергосодержащих вихрей турбулентного спектра, размер которых меньше интегрального лагранжевого масштаба Λ . Эти зоны можно представить как некоторые гомогенные реакторы, где протекают химические реакции горения. Эксперименты показали, что они консервативны по отношению к перестройке поля пульсационных скоростей потока. Обмен зон горения теплом и компонентами с окружающей средой осуществляется за счет эффектов ускоренной молекулярной диффузии, роль которой существенно зависит от уровня искусственно повышенной турбулентности потока в основном за счет крупных вихрей.

Выгорание факела можно рассчитать по выгоранию отдельных зон, образующихся в начальной области факела, по мере продвижения их в потоке. Начальные концентрации стабильных компонентов в зонах определяются из соотношений расходов водорода и воздуха и величины l . Объем, занятый зонами горения, отнесенный к общему объему факела,

равен $(l/\Lambda)^3$. Величина Λ зависит от геометрических размеров устройства [10, 11]. Величина l (или l/Λ) должна определяться экспериментально. Это единственная дополнительная константа в модели диффузионного турбулентного пламени. Как показали эксперименты, для дозвукового потока и суммарного коэффициента избытка воздуха $\alpha_x = 5 \div 20$ $l/\Lambda \approx 0,2-0,3$ и мало меняется, при $\alpha_x = 2$ $l/\Lambda \approx 0,8$. Начальные концентрации стабильных компонентов вне зон горения меньше предельных концентраций по условиям воспламенения и рассчитываются по заданным Λ , l и расходам водорода и воздуха.

Концентрации всех компонентов, меняющихся в результате химических реакций и обмена в зонах горения, определяются по зонам в сечении, соответствующем данному времени τ . В приближении гомогенных реакторов одинакового среднего размера это соответствует осреднению по данному реактору. Концентрации вне зон горения осредняются по плоскости сечения, не занятой зонами горения, соответствующей также данному τ .

Принципиально можно перейти к физической продольной координате x , зная начальную скорость потока, конфигурацию камеры и используя полученные расчетные значения концентраций компонентов и температуры по τ . В настоящем исследовании ограничимся рассмотрением процесса по τ .

Общая постановка и обобщенные уравнения такой задачи изложены в [4]. В соответствии с этими представлениями можно записать систему обыкновенных дифференциальных уравнений в явном виде, описывающую изменение концентраций компонентов и температуры со временем. В этом случае задача горения в диффузионном факеле решается в квазиодномерном приближении в постановке Коши. Реально это соответствует условиям горения струи водорода в закрытом канале, в потоке со значительной турбулентностью. В этом случае практически отсутствует начальный участок, струя почти сразу перекрывает все сечение канала и в дальнейшем по ходу выгорания нет подмешивания воздуха.

Согласно принятой модели, составлена следующая система уравнений для концентраций C_i компонентов O, H, OH, HNO, NO, NO₂, N, N₂, O₂, H₂, H₂O в зонах горения, концентраций C'_i компонентов вне зон горения и для температуры в зонах горения T :

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{m=1}^{m_0} v_{i,m} k_m \prod_j C_j^{v_{j,m}} - \beta_i (C_i - C'_i) - \beta_T \frac{C_i}{T} \frac{dT}{d\tau}, \quad (1)$$

$$\frac{dC'_i}{d\tau} = \beta_i (C_i - C'_i) \delta_0, \quad (2)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{T}{T_0} \beta_Q \left(\frac{dC_{H_2O}}{d\tau} \right)_{\beta_{H_2O}=\beta=0} - \beta_\alpha \exp(-\beta_\alpha \delta_0 \tau) (T - T_0) \delta_0. \quad (3)$$

Здесь и далее m_0 — число элементарных стадий кинетической схемы реакций; i и j — индексы компонентов; $v_{i,m}$ и $v_{j,m}$ — порядки реакции данного компонента в элементарной реакции; k_m — константа скорости для m -й реакции; δ_0 — коэффициент, зависящий от отношения объема реакторов к объему окружающей среды; $\beta_i = \beta / Pr_i$ — коэффициент обмена i -го компонента между реактором и средой; β_α — то же, для температуры; $\beta = 10\Lambda v' / l^2$; Pr_i — число Прандтля для данного компонента; v' — среднеквадратичная скорость пульсаций; $\beta_Q = \chi Q_p / \rho c_p$ — параметр тепловыделения; Q_p — тепловой эффект образования моля воды; ρ — плотность; c_p — теплоемкость; χ — коэффициент, учитывающий неадиабатичность процесса; β_T — параметр расширения (для изобарического

Реакции	Прямая			Обратная		
	A	n	E/R, К	A	n	E/R, К
$H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$	$3 \cdot 10^4$	0	8 810	$2,48 \cdot 10^{13}$	0	660
$O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$	$3 \cdot 10^{14}$	0	4 030	$1,3 \cdot 10^{14}$	0	2 490
$H_2+OH \rightleftharpoons H+H_2O$	$3 \cdot 10^{14}$	0	3 020	$1,33 \cdot 10^{15}$	0	10 950
$OH+OH \rightleftharpoons O+H_2O$	$3 \cdot 10^{14}$	0	3 020	$3,12 \cdot 10^{15}$	0	12 510
$H_2+M \rightleftharpoons 2H+M$	$18,5 \cdot 10^{19}$	-1	54 000	10^{16}	0	0
$H_2O+M \rightleftharpoons OH+H+M$	$9,66 \cdot 10^{21}$	-1	62 200	10^{17}	0	0
$OH+M \rightleftharpoons O+H+M$	$8 \cdot 10^{19}$	-1	52 500	10^{16}	0	0
$O_2+M \rightleftharpoons 2O+M$	$5,8 \cdot 10^{19}$	-1	60 600	$6 \cdot 10^{14}$	0	0
$H_2+O_2 \rightleftharpoons 2OH$	$2,72 \cdot 10^{13}$	0	29 200	10^{10}	0	10 320
$N+O_2 \rightleftharpoons NO+O$	$3,8 \cdot 10^{13}$	0	4 000	$3,63 \cdot 10^{12}$	0	20 000
$O+N_2 \rightleftharpoons NO+N$	$5,01 \cdot 10^{13}$	0	37 500	$2,95 \cdot 10^{13}$	0	100
$N_2+M \rightleftharpoons N+N+M$	$2 \cdot 10^{17}$	-1/2	112 500	$1,1 \cdot 10^{16}$	-1/2	0
$N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$	$2,12 \cdot 10^{24}$	-5/2	64 200	$3,09 \cdot 10^{13}$	0	31 550
$NO+O \rightleftharpoons NO_2$	$2 \cdot 10^{11}$	0	20 000	$2,51 \cdot 10^{13}$	0	12 500
$N+OH \rightleftharpoons NO+H$	$5,01 \cdot 10^{11}$	1/2	5 000	$9,54 \cdot 10^{18}$	-1	0
$H+NO_2 \rightleftharpoons NO+OH$	$5,37 \cdot 10^{14}$	0	870	10^{14}	0	600
$H+NO \rightleftharpoons HNO$	$9,68 \cdot 10^{18}$	-1	0	$5,01 \cdot 10^{19}$	-1	24 500
$H_2+NO \rightleftharpoons H+HNO$	$3,09 \cdot 10^{14}$	0	28 950	$3,9 \cdot 10^{12}$	1/2	0

Примечание. Размерность A в мономолекулярных реакциях — 1/с, в бимолекулярных — $см^3/(моль \cdot с)$.

процесса $\beta_T = 1$, изохорического — $\beta_T = 0$). Индекс 0 соответствует начальной температуре или концентрации, k — концу факела.

Константы скоростей реакций определялись по формуле

$$k_m = A_m T^n \exp(-E_m/RT), \quad (4)$$

где A_m — предэкспоненциальный множитель; E_m — энергия активации; n — числовой показатель. Кинетические константы элементарных стадий рассматриваемой системы взаимодействия (H_2 , O_2 , N_2) приведены в таблице.

Начальные концентрации в образующихся зонах горения зависят от условий смесеобразования в диффузионном пламени. Они могут соответствовать стехиометрической смеси топлива и окислителя или несколько отклоняться от этого соотношения в диапазоне соответствующих пределов воспламенения. Начальные концентрации нестабильных продуктов реакции, а также конечных продуктов можно взять на несколько порядков меньшими, приближенно — из условий равновесной их концентрации при начальной температуре. Последнее большой роли не играет, так как при решении системы уравнений она сама корректирует эти значения за очень короткий интервал времени.

В различных топочных устройствах при диффузионном горении основными, определяющими процесс величинами будут: начальные температура и концентрации стабильных компонентов, зависящие от условий смесеобразования, абсолютное значение и характер изменения давления, тепловыделение с учетом теплоотвода из факела, степень забалластирования исходных компонентов продуктами горения, характеристики турбулентности потока и пламени. Все эти величины в уравнениях (1)–(4) и начальных условиях учтены соответствующими параметрами.

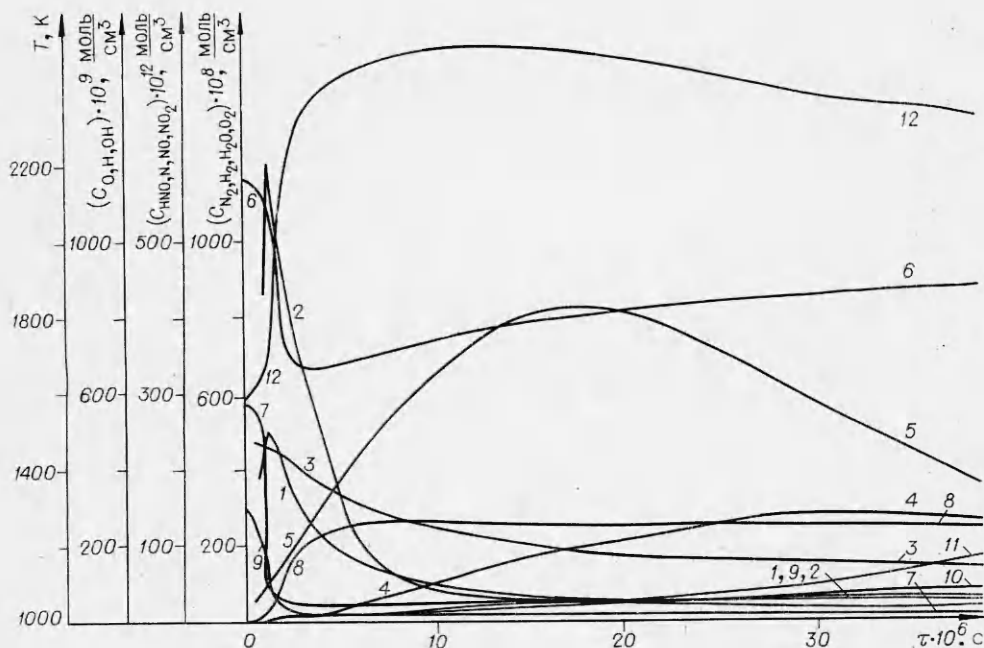


Рис. 1. Зависимость концентраций компонентов и температуры от времени горения ($T_0 = 1600$ K, $\beta = 1,45 \cdot 10^5$ 1/с, $[H_2] = 5,8 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, $[H_2]_0/[O_2]_0 = 2,01$, $[O_2]_0/[N_2]_0 = 0,27$, $\beta_Q = 3,92 \cdot 10^8$ см³·град/моль).
1 — O; 2 — H; 3 — OH; 4 — HNO; 5 — N; 6 — N₂; 7 — H₂; 8 — H₂O; 9 — O₂; 10 — NO; 11 — NO₂; 12 — T.

Система (1)–(4) при задании определенных параметров начальных условий и значений параметров для изобарического процесса решалась численно при $\delta_0 = 1$, что соответствует $l/\Lambda = 0,8$ и $\beta = \text{const}$ по длине факела.

Расчетные изменения концентрации компонентов и температуры во времени для одного из вариантов представлены на рис. 1. Расчеты проводились для достаточно больших времен, практически до равновесных значений основных компонентов и температуры. Изменение концентраций нестабильных компонентов соответствует сложившимся представлениям теории разветвленных цепей Н. Н. Семенова и некоторым измерениям, выполненным для этих смесей [12]. При накоплении достаточного количества активных промежуточных продуктов начинают активно развиваться экзотермические реакции, связанные с образованием конечного продукта H₂O.

Образование окислов азота в результате синтеза из исходных компонентов N₂ и O₂ идет со значительно меньшими скоростями, чем реакции образования H₂O, и к моменту практически полного завершения реакции образования H₂O концентрация NO и NO₂ ничтожна. Однако с дальнейшим развитием процесса, уже при практически постоянной температуре, происходит резкое возрастание [NO] и [NO₂]. Резкое изменение [N₂] в период повышения температуры связано в основном с процессом расширения, а не с химическим взаимодействием.

Чтобы оценить насколько используемая модель диффузионного пламени соответствует действительности, целесообразно сопоставить некоторые суммарные расчетные и экспериментальные величины, в частности, длину диффузионного пламени. При известных средней скорости потока и характеристиках турбулентности в экспериментах такое

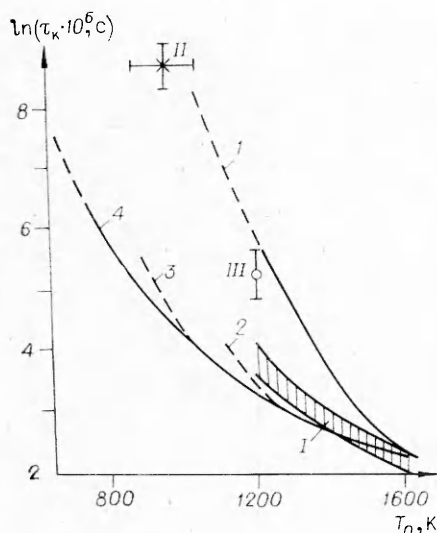


Рис. 2. Зависимость времени горения от начальной температуры и коэффициента обмена β (1/с).

1 — $\beta = 1,45 \cdot 10^5$; 2 — $\beta = 0,44 \cdot 10^5$; 3 — $\beta = 1,45 \cdot 10^5$; 4 — $\beta = 0$; I — эксперимент [6], $\beta = 0$; II — эксперимент [7], $\beta = 0,7 \cdot 10^5$; III — эксперимент [8], $\beta = 2,1 \cdot 10^5$.

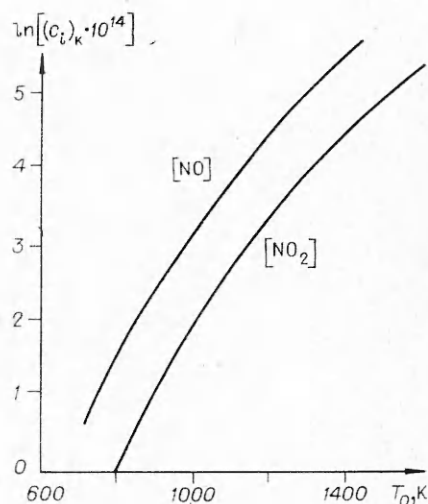


Рис. 3. Зависимость концентрации NO и NO₂ в конце факела от начальной температуры.

сопоставление можно проводить либо во временном масштабе, либо в линейном.

За окончание процесса горения в расчетах считаем время достижения максимальной температуры, а в экспериментах — видимую зону факела L_{ϕ} , деленную на соответствующую среднюю скорость $\bar{v}$. Такое сопоставление приведено на рис. 2, где использованы эксперименты по воспламенению разбавленных водородно-кислородных смесей в ударной волне (гомогенный реактор при $\beta \approx 0$) [13], горению диффузионных пламен в каналах с известными характеристиками турбулентности [14, 15]. В первом случае τ_k принята близкая к ней величина периода индукции, во втором — рассчитанная по экспериментальным данным величина $L_{\phi}/\bar{v}$. Как видно из рис. 2, наблюдается достаточное для такой оценки соответствие.

Расчеты показали, что при сравнительно низких начальных температурах наблюдается существенное увеличение τ_k с ростом β (больших v' и малых Λ). Это связано с размытием образующихся зон горения за счет интенсивного обмена на начальных стадиях, т. е. существенное проявление диффузионных эффектов при сравнительно низких температурах. Рассмотренная схема диффузионного пламени позволяет определить динамику изменения концентраций различных компонентов по мере выгорания при различных начальных условиях и, в частности, динамику образования окислов азота.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации NO и NO₂ в конце факела от начальной температуры при $\beta = 1,45 \cdot 10^5$ 1/с и сохранении постоянными параметров $N[H_2]_0 = 5,8 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, $[H_2]_0/[O_2]_0 = 2,01$, $[O_2]_0/[N_2]_0 = 0,27$, $\beta_0 = 3,92 \cdot 10^8$ см³ · град/моль. Как видно из графика, наблюдается значительное увеличение концентрации окислов азота с T_0 , однако более слабое, чем по экспоненциальной зависимости. На этом и на других графиках [NO] и [NO₂] осреднены по сечению.

На рис. 4 представлена зависимость от коэффициента β концентрации NO и NO₂ в конце зоны горения при $T_0 = 1600$ K и тех же постоянных

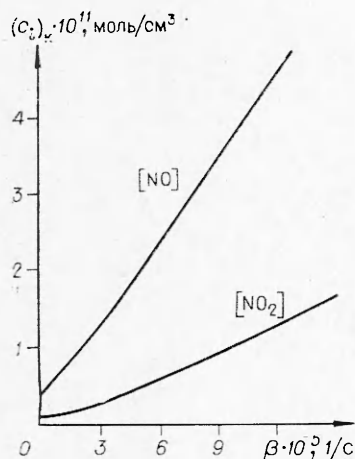


Рис. 4. Зависимость концентрации NO и NO₂ в конце факела от коэффициента обмена β .

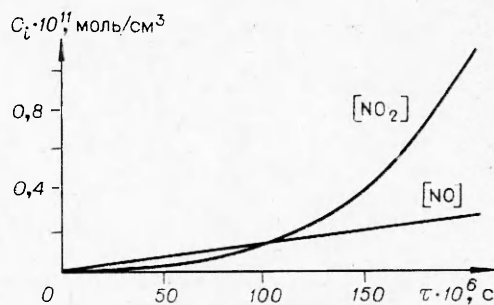


Рис. 5. Зависимость [NO] и [NO₂] от времени; $T_0=1450$ К, $\beta=1,45 \cdot 10^4$ 1/с, $[H_2]_0/[O_2]_0=2,1$, $[O_2]_0/[N_2]_0=0,27$, $\beta_0=2,5 \cdot 10^6$ см³ · град/моль.

исследования вытекает, что искусственная турбулизация потока (введение некоторых дополнительных, возмущающих поток препятствий или увеличение форсировки процесса) ведет к такому смещению конкурирующих реакций окисления топлива и синтеза окислов азота, при котором роль последних увеличивается. При горении водорода таких прямых экспериментов нет, однако при горении других газов, например метана, такая тенденция обнаружена и экспериментально [16].

В работах [9, 16] показано, что потоки компонентов из зон горения $g_i \sim (\bar{\nabla}v)^2 D_{mi}$, где $(\bar{\nabla}v)^2$ — среднее значение квадратов градиентов мгновенных скоростей, а D_{mi} — коэффициент молекулярной диффузии i -го компонента в смеси. При сравнительно небольших скоростях $(\bar{\nabla}v)^2$ и g_i малы, а $D_{mi} \ll D_t$ (D_t — коэффициент турбулентной диффузии). С ростом скорости или интенсивности турбулентности потоки вещества g_i становятся заметнее на фоне турбулентных перемещений молей среды. В силу этого происходит неодинаковый «вывод» атомов H, O и N из зон горения. В силу большего значения D_m для атомов H вывод их из зон горения увеличивается больше. В этих условиях $[H]/[N]$ в зонах горения будет уменьшаться, и роль синтеза окислов азота увеличится.

В модели это учитывается изменением коэффициентов $\beta_i = \beta/Pr_i$ для различных компонентов.

Особый интерес представляет динамика образования окислов азота при изменении соотношений начальных концентраций исходных компонентов в зонах горения смешивающихся струй топлива и воздуха. При увеличении $[H_2]_0/[O_2]_0$ выше стехиометрического (которое равно 2) до 2,19 существенно уменьшается (в 2—5 раз в зависимости от других параметров) концентрация окислов азота при сопоставимых временах. Это тоже согласуется с известными экспериментальными фактами и теоретическими предположениями по исследованию образования окислов NO и NO₂ в диффузионных пламенах [16, 17]. Наличие восстановительной среды важно с точки зрения уменьшения содержания окислов азота.

Однако, как показали расчеты, существенное увеличение $[H_2O]_0$ не приводит к заметному изменению выхода окислов азота в конце факела. Правда, при увеличении $[H_2O]_0$ в системе (от 10^{-11} до 10^{-6} моль/см³) происходит некоторое ускорение реакции горения и τ_k несколько уменьшается. Поэтому, если сравнивать содержание NO и NO₂ при одинаковых τ , то увеличение $[H_2O]_0$ приводит к уменьшению [NO] и [NO₂].

Как уже указывалось ранее, реакции синтеза окислов азота идут со

значительным запозданием по сравнению с основными реакциями горения, поэтому для нескольких вариантов проведены расчеты динамики выхода окислов азота до момента времени, на два порядка превышающего время горения. На рис. 5 представлены кривые изменения концентрации NO и NO_2 от времени для одного из оптимальных режимов горения водорода, характеризующегося максимумом выделения тепла (или $[\text{H}_2\text{O}]_k$) и минимумом $[\text{NO}]$ и $[\text{NO}_2]$. Видно, что при увеличении τ концентрации NO и особенно NO_2 продолжают увеличиваться. В частности, это приводит к такому выводу: в энергетических аппаратах (если возможно по условиям эксплуатации) надо стремиться не столько к снижению температуры в области горения топлива, сколько к снижению температуры сразу за прохождением основных реакций горения.

Поступила в редакцию
24/X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Duff. J. Chem. Phys., 1958, 11, 6.
2. A. Ferri, G. Moretti, S. J. Slutsky. Soc. Indust. Appl. Math., 1965, 13, 1.
3. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
4. Р. С. Тюльпанов, С. А. Михальчук.— В сб.: Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1977.
5. Р. С. Тюльпанов, В. Ф. Соколенко, А. И. Алимпиев.— В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1972.
6. В. Ф. Соколенко, Р. С. Тюльпанов, Ю. В. Игнатенко. ФГВ, 1972, 8, 4.
7. В. К. Баев, А. Ф. Гаранин, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1976, 12, 1.
8. Р. С. Тюльпанов, В. Ф. Соколенко, В. Н. Тарарин.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Л., Недра, 1975.
9. Р. С. Тюльпанов.— В сб.: Тепломассообмен — V. Т. 2, Минск, Изд-во АН БССР, 1976.
10. И. О. Хинце. Турбулентность. М., Физматгиз, 1963.
11. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. М., Наука, 1965.
12. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.
13. Р. И. Солоухин. Ударные трубы для физико-химических исследований. Новосибирск, Наука, 1966.
14. В. Ф. Соколенко, Р. С. Тюльпанов.— В сб.: Газодинамика и физическая кинетика. Новосибирск, 1974.
15. Р. С. Тюльпанов, О. В. Прицкер. ФГВ, 1972, 8, 1.
16. О. Н. Мишин, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1977, 13, 3.
17. И. Я. Сигал, Н. А. Гуревич, Е. Н. Лавренцов.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Л., Недра, 1975.

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ГАЗОВОЙ И КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗАХ ТОПЛИВА ПРИ ПОГАСАНИИ

*И. Г. Ассовский, Е. П. Клейменов,
О. И. Лейпунский, В. М. Пучков
(Москва)*

В работе [1] показано, что тепло, оставшееся в поверхностном слое конденсированной фазы (к-фазы) топлива при погасании, может инициировать экзотермическое разложение к-фазы и приводить к вторичному воспламенению [2, 3].

С целью выяснения условий протекания реакции разложения к-фазы в данной работе теоретически и экспериментально исследуется картина остывания погасшего топлива. Рассматривается теплопередача в системе к-фаза — газ в отсутствии химических реакций.