

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Раушенбах. Вибрационное горение. М., Физматгиз, 1961.
2. Л. Крокко, Син-И-Ченг.— В сб.: Вопросы горения и детонации. М., Оборонгиз, 1953.
3. К. И. Артамонов. Изв. АН СССР. ОН. Механика и машиностроение, 1961, 1.
4. Неустойчивость горения в ЖРД. Под ред. Д. Т. Харрье, Ф. Г. Рирдона. М., «Мир», 1975.
5. Т. А. Первицкая, А. П. Скабин, В. А. Тарасюк.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1973.
6. В. Т. Пешке, С. С. Хаммер. РТК, 1964, 8.
7. В. А. Тарасюк. Теплофизика высоких температур, 1974, 2, 3.
8. Н. А. Подлевских, В. А. Тарасюк. ФГВ, 1976, 12, 6.
9. Л. Г. Лойцянский. Механика жидкости и газа. М., «Наука», 1973.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ОКИСЛОВ АЗОТА В ДИФфуЗИОННОМ ПЛАМЕНИ H_2-O_2

К. А. Гордин, В. М. Масленников

(Москва)

Образование окислов азота в процессах горения интенсивно исследуется в связи с проблемой охраны окружающей среды. Изучению характерных особенностей образования окислов азота как в предварительно перемешанных пламенах, так и в диффузионных пламенах посвящено много работ. Уточненный механизм Зельдовича образования NO представляется наиболее правильным в качестве простейшей модели кинетики NO. Отклонение экспериментальных результатов от соответствующих расчетов по указанной выше модели объясняется, как правило, отсутствием значений истинных концентраций O, OH, O₂, которые нужно подставлять в кинетическое уравнение образования NO. Поэтому вопрос об определении концентраций этих компонентов, участвующих в кинетике образования NO, наиболее важен.

Скорость, с которой горючее и окислитель реагируют в диффузионном пламени, контролируется в первую очередь процессами смешения. Скорости химических процессов играют существенную роль в более или менее узкой области вблизи фронта пламени, в которой достигаются максимальные температуры. Поэтому вполне достаточную информацию о природе такого пламени можно получить, рассматривая сам фронт пламени как бесконечно тонкую поверхность, отделяющую горючее от окислителя и являющуюся источником продуктов реакции.

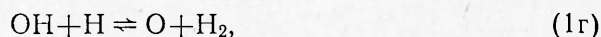
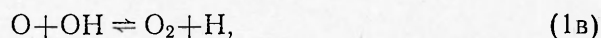
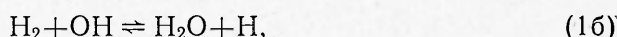
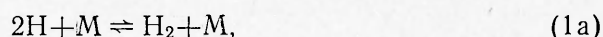
В настоящей работе рассмотрим упрощенную, достаточно реалистическую кинетическую схему горения водорода с кислородом, исследованную аналитическими методами в [1], расширяя ее введением дополнительных реакций, приводящих к образованию NO. Анализ процесса горения H_2-O_2 связан в первую очередь с тем, что кинетика этого процесса относительно проста и включение в нее кинетики образования NO позволяет получить аналитическое решение, во-вторых, этот вопрос достаточно часто встречается в современной технологии. Ограничимся здесь исследованием процесса при атмосферном давлении.

Достаточно простые аналитические методы, использованные в работе, позволяют рассмотреть структуру «равновесного» пламени (в таком пламени предполагается, что константы равновесия конечны, а скорости реакции бесконечны) и получить, например, распределение концентраций окислов азота по зоне пламени. Исследованное прибли-

жение качественно описывает распределение NO в реальном диффузионном пламени при достаточно высоких температурах. Приведенный численный пример показывает, что максимальная концентрация NO на фронте пламени соответствует термодинамически равновесной концентрации NO при температуре пламени.

Кинетика образования NO в диффузионном пламени H_2-O_2

Кинетика горения кислорода с водородом сравнительно хорошо известна, достаточно хорошо измерены и константы скоростей соответствующих реакций (по крайней мере, порядок величин). Однако, чтобы избежать излишних усложнений рассмотрим упрощенную кинетическую модель взаимодействия H_2-O_2 , предложенную и исследованную в [1]. Запишем ее в слегка измененном виде, поменяв местами прямую и обратную реакции, что более удобно для настоящего анализа:



где M — некий компонент, участвующий в тримолекулярной реакции рекомбинации водорода. Будем предполагать, что любой компонент смеси может выступать в качестве M, поэтому массовая доля M равна единице.

Исследования диффузионного пламени H_2-O_2 , проведенные в [1], показали, что упрощенная кинетическая схема (1) достаточно точно описывает физическую картину горения H_2-O_2 и результаты лишь слегка отличаются от тех, которые получены в случае сложных кинетических моделей.

Кинетику образования окислов азота будем описывать с помощью хорошо известной и общепринятой «уточненной» модели Зельдовича:



Можно считать доказанным, что «уточненная» модель Зельдовича позволяет достаточно точно рассчитать концентрации NO для любых соотношений топливо/воздух в случае неуглеводородных топлив [2], если правильно определена концентрация атомарного кислорода.

Каждая из реакций (1а)–(1ж) характеризуется своей прямой (слева направо) и константой скорости обратной реакции соответственно K_{fj} и K_{rj} , где j — номер соответствующей реакции. Константы скоростей прямых реакций (1а)–(1г) взяты из [1] и откорректированы в соответствии с данными [3]. Константы скорости реакций (1д) и (1е) взяты из [3], для (1ж) — из [4], где приведены ссылки на соответствующие источники:

$$\begin{aligned} K_{f1} &= 10^{16}, & K_{f4} &= 1,3 \cdot 10^{14} \exp(-2490/T), \\ K_{f2} &= 2,2 \cdot 10^{13} \exp(-2590/T), & K_{f5} &= 10^{13} \exp(-3776/T), \\ K_{f3} &= 2,48 \cdot 10^{13} \exp(-660/T), & K_{f6} &= 1,58 \cdot 10^{13} \\ & & K_{f7} &= 4 \cdot 10^{13}. \end{aligned} \quad (2)$$

Константы скоростей имеют размерность $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, за исключением K_{f1} , размерность которой $\text{см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Температура измеряется в градусах Кельвина. Константы скоростей обратных реакций легко получить, рассчитав константы равновесия соответствующих реакций, что и было сделано с помощью данных, приведенных в [5].

Формулировка задачи

Рассматриваемое поле течения (рис. 1) состоит из двух потоков: окислитель с молекулами продуктов и горючее с молекулами продуктов, разделенных полубесконечным твердым телом, имеющим форму параболического цилиндра. Поле течения двумерное и предполагается, что невозмущенное течение имеет одинаковое давление p_∞ и скорость v , направленную в положительном направлении оси x . За твердым телом потоки могут взаимодействовать друг с другом, образуя ламинарное диффузионное пламя.

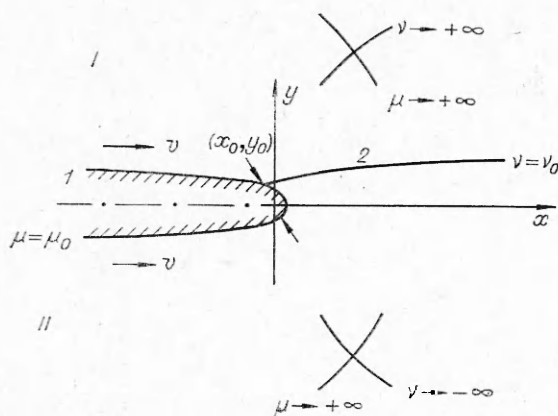


Рис. 1. Система координат, граничные условия и относительное расположение потоков непроницаемого, химически инертного теплоизолированного тела (1) и фронта пламени (2).

$I - c_{O_2} \rightarrow c_{O_2+}, c_O \rightarrow c_{O+}, c_{N_2} \rightarrow c_{N_2+}, c_N \rightarrow c_{N+}, c_{NO} \rightarrow c_{NO+}, T \rightarrow T_+, h \rightarrow h_+; II - c_{H_2} \rightarrow c_{H_2-}, c_H \rightarrow c_{H-}, c_{N_2} \rightarrow c_{N_2-}, T \rightarrow T_-, h \rightarrow h_-, c_{O_2} \rightarrow c_{O_2-}, c_O \rightarrow c_{O-}, c_{H_2O} \rightarrow c_{H_2O-}, c_{OH} \rightarrow c_{OH-}, c_{NO} \rightarrow c_{NO-}, c_N \rightarrow c_{N-}$

Выбор рассматриваемой формы тела, разделяющего потоки, связан в первую очередь с существенным упрощением решения уравнений, описывающих диффузионное пламя. Так, например, если в качестве такого тела рассматривать полубесконечную тонкую диафрагму, занимающую область $y=0, x \leq 0$, то решение существует лишь, если окислитель и горючее в свободном потоке находились в стехиометрическом соотношении. Более того, такая геометрия приводила к появлению сингулярностей в решении в точке соединения пламени и тела.

Отметим, что рассматриваемое течение хорошо моделирует реальное течение в горелке Паркера—Вольфгарда [1].

Отсылая за подробными деталями вывода основных уравнений к работам [1, 6], приведем главные предположения, которые при этом используются: постоянное давление и отсутствие вязкой диссипации энергии, число Льюиса равно единице, скорость потоков остается постоянной и равной невозмущенной скорости v .

Одним из самых грубых приближений является предположение о постоянстве и равенстве всех коэффициентов диффузии. Однако по сравнению с кинетическими эффектами, которые в первую очередь определяют образование окислов азота, предположение о постоянстве коэффициентов диффузии можно рассматривать как эффект более высокого порядка.

Введем линейный оператор:

$$L \equiv v \frac{\partial}{\partial x} - D \nabla_{xy}^2, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии (постоянный); а ∇_{xy}^2 — оператор Лапласа в декартовой системе координат.

Если обозначим через h удельную энтальпию, c_α — массовую долю компонента α , W_α — молекулярный вес, а через γ_α — соотношение c_α/W_α , то приближенные уравнения сохранения энергии и вещества можно записать в следующем виде:

$$L(h) = 0, \quad (4a)$$

$$L(\gamma_{O_2}) = R_3 - R_5, \quad (4б)$$

$$L(\gamma_0) = -R_3 + R_4 + R_5 + R_6, \quad (4в)$$

$$L(\gamma_{H_2}) = R_1 - R_2 + R_4, \quad (4г)$$

$$L(\gamma_H) = -2R_1 + R_2 + R_3 - R_4 + R_7, \quad (4д)$$

$$L(\gamma_{OH}) = -R_2 - R_3 - R_4 - R_7, \quad (4е)$$

$$L(\gamma_{H_2O}) = R_2, \quad (4ж)$$

$$L(\gamma_N) = -R_5 - R_6 - R_7, \quad (4з)$$

$$L(\gamma_{NO}) = R_5 - R_6 + R_7, \quad (4и)$$

$$L(\gamma_{N_2}) = R_6. \quad (4к)$$

Величины R_j , входящие в правые части уравнения (4):

$$\begin{aligned} R_1 &= (c_H^2 - \Delta_1 c_{H_2})/\tau_1, & R_4 &= (c_{OH} \cdot c_H - \Delta_4 c_O \cdot c_{H_2})/\tau_4, \\ R_2 &= (c_{H_2} \cdot c_{OH} - \Delta_2 c_{H_2O} \cdot c_H)/\tau_2, & R_5 &= (c_N \cdot c_{O_2} - \Delta_5 c_{NO} \cdot c_O)/\tau_5, \\ R_3 &= (c_O \cdot c_{OH} - \Delta_3 c_H \cdot c_{O_2})/\tau_3, & R_6 &= (c_{NO} \cdot c_N - \Delta_6 c_{N_2} \cdot c_O)/\tau_6, \\ & & R_7 &= (c_N \cdot c_{OH} - \Delta_7 c_{NO} \cdot c_H)/\tau_7, \end{aligned} \quad (5)$$

где τ_j и Δ_j — соответственно характерное время прямой реакции и константа равновесия j -й реакции. Обе величины связаны с константами скоростей соответствующих реакций.

В рассматриваемой задаче молекулярный азот уже не инертный газ, он может вступать в реакции с образованием атомарного азота и окислов азота. Нетрудно видеть, что система уравнений (4б) — (4к) имеет решение

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} = 1. \quad (6)$$

Перейдем к более удобным параболическим координатам, производя при этом безразмеривание координат с помощью естественного масштаба длины D/v ,

$$xv/D = (\mu^2 - v^2)/2, \quad yv/D = \mu v. \quad (7)$$

Оператор L принимает следующий вид:

$$L = -\{v^2/D \cdot (\mu^2 + v^2)\} \bar{L}, \quad \bar{L} = \nabla_{\mu, v}^2 - \mu \frac{\partial}{\partial \mu} + v \frac{\partial}{\partial v}. \quad (8)$$

Рассматривая различные линейные комбинации уравнений системы (4) и используя (5) и (8), исходную систему уравнений удобно представить в следующем виде:

$$L(h) = 0, \quad (9a)$$

$$\bar{L}(2\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_{NO}) = 0, \quad (9б)$$

$$\bar{L}\{2(2\gamma_{O_2} + \gamma_O) - (2\gamma_{H_2} + \gamma_H) + \gamma_{OH} + 2\gamma_{NO}\} = 0, \quad (9в)$$

$$\varepsilon_1 \bar{L}\left(\gamma_{H_2} - \gamma_{O_2} + \gamma_H + \frac{\gamma_N}{2} - \frac{\gamma_{NO}}{2}\right) = \tau_1 R_1, \quad (9г)$$

$$\varepsilon_2 \bar{L} (2\gamma_{O_2} + \gamma_O + \gamma_{OH} + \gamma_{NO}) = \tau_2 R_2, \quad (9д)$$

$$\varepsilon_3 \bar{L} \left(\frac{\gamma_N}{2} - \gamma_{O_2} - \frac{\gamma_{NO}}{2} \right) = \tau_3 R_3 + \tau_3 R_7, \quad (9е)$$

$$\varepsilon_4 \bar{L} \left(\gamma_{O_2} + \gamma_O + \frac{\gamma_N}{2} + \frac{\gamma_{NO}}{2} \right) = -\tau_4 R_4, \quad (9ж)$$

$$\varepsilon_5 \bar{L} \left(\frac{\gamma_N}{2} - \frac{\gamma_{NO}}{2} \right) = \tau_5 R_5 + \tau_5 R_7, \quad (9з)$$

$$\varepsilon_6 \bar{L} \left(\frac{\gamma_N}{2} + \frac{\gamma_{NO}}{2} \right) = \tau_6 R_6. \quad (9и)$$

Однородные уравнения (9б), (9в) являются следствием закона сохранения атомов в рассматриваемой системе. Уравнение (6) замыкает систему уравнений (9) для определения девяти неизвестных концентраций c_α и температуры. Входящие в левые части уравнений (9г) — (9и)

$$\varepsilon_j = v^2 \tau_j / D (\mu^2 + v^2), \quad (10)$$

это безразмерные функции координат, имеющие смысл отношения характерного времени j -й химической реакции к некоему характерному времени диффузии. Очевидно, что порядок величин ε_j и Δ_j играет важную роль.

На рис. 2 показано изменение τ_j и Δ_j с температурой, рассчитанных при атмосферном давлении. Выбранный диапазон соответствует области температур вблизи фронта пламени, где роль химических превращений будет определяющей. Если температура слишком низкая, то значения τ_j увеличиваются, что может привести к созданию условий, при которых нельзя рассматривать ε_j как малые величины.

Из приведенных распределений видно, что τ_5 на порядок или на несколько порядков больше, чем оставшиеся τ_i , в то время как все Δ_j меньше единицы (за исключением, быть может, Δ_3 , которая при больших температурах чуть больше единицы). В действительности можно утверждать, что

$$\Delta_1 \ll 1, \quad \Delta_6 \ll 1. \quad (11)$$

Чтобы представить порядок величин ε_j , оценим по максимуму значения ε_j вблизи фронта пламени. Параметры μ_0 и v_0 , показанные на рис. 1, определяют соответственно поверхность твердого тела и фронта пламени. По оценкам [1]

$$(x_0^2 + y_0^2)^{1/2} \approx 10^{-1} \text{ см},$$

поэтому можно с уверенностью сказать, что вдоль фронта пламени

$$\varepsilon_j = \frac{v^2 \tau_j}{D (\mu^2 + v^2)} \leq \frac{v^2 \tau_j}{D (\mu_0^2 + v_0^2)} \leq \frac{v \tau_5}{2 (x_0^2 + y_0^2)^{1/2}} \approx 5 v \tau_5$$

и для случая $\tau_5 \approx 10^{-6}$ (см. рис. 2) $\varepsilon_j < 10^{-2}$ при $v < 2 \cdot 10^3$ м/с. Сделанные выше оценки позволяют для целого ряда практически интересных задач предполагать, что

$$\varepsilon_j \ll 1. \quad (12)$$

Исследуем предельную задачу $\varepsilon_j \rightarrow 0$ или, поскольку все $\varepsilon_j < \varepsilon_5$, рассмотрим предельный процесс

$$\varepsilon_5 \rightarrow 0 \quad (13)$$

при фиксированных μ , v . Нетрудно показать, что последовательное применение предельного перехода

$$\varepsilon_j = 0, \quad \Delta_1 \rightarrow 0, \quad \Delta_2 = \Delta_6 / \Delta_5 \rightarrow 0. \quad (14)$$

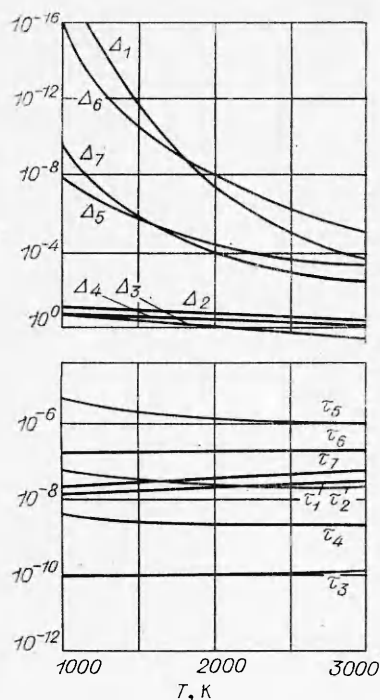


Рис. 2. Изменение констант равновесия и характерных времен рассматриваемых реакций от температуры.

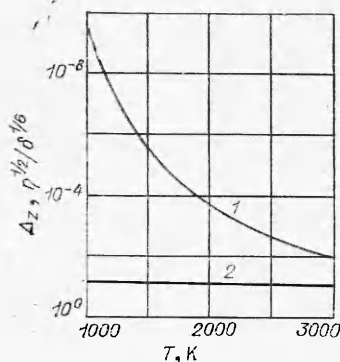


Рис. 3. Изменение константы равновесия Δ_2 (1) и отношения $\eta^{1/2}/\delta^{1/6}$ (2) с температурой.

к полной системе уравнений (9), (6), описывающих диффузионное пламя H_2-O_2 , приводит к модели пламени Бурке — Шумана с бесконечно тонким фронтом пламени, по одну сторону которого находится окислитель с продуктами сгорания, а по другую — горючее с продуктами сгорания.

Решение исходной системы уравнений в общем случае для любой искомой функции имеет вид $c_\alpha = c_\alpha(\epsilon_j, \Delta_k, \mu, \nu)$. Рассматривая предельный переход (13), тем самым будем искать предельное «равновесное» решение $c_\alpha = c_\alpha(0, \Delta_k, \mu, \nu)$, описываемое уравнениями (6), (9а) — (9в) и системой уравнений

$$c_H^2 - \Delta_1 c_{H_2} = 0, \quad (15a)$$

$$c_{H_2} \cdot c_{OH} - \Delta_2 c_{H_2O} \cdot c_H = 0, \quad (15б)$$

$$c_O \cdot c_{OH} - \Delta_3 c_{O_2} \cdot c_H + \frac{\tau_3}{\tau_4} (c_N \cdot c_{OH} - \Delta_7 c_{NO} \cdot c_H) = 0, \quad (15в)$$

$$c_{OH} \cdot c_H - \Delta_4 c_O \cdot c_{H_2} = 0, \quad (15г)$$

$$c_{NO} \cdot c_N - \Delta_6 c_{N_2} \cdot c_O = 0, \quad (15д)$$

$$(c_N \cdot c_{O_2} - \Delta_5 c_{NO} \cdot c_O) + \frac{\tau_5}{\tau_7} (c_N \cdot c_{OH} - \Delta_7 c_{NO} \cdot c_H) = 0. \quad (15е)$$

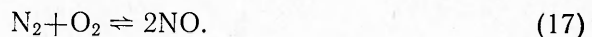
Первые четыре уравнения этой системы описывают фактически равновесный состав, определяемый условиями динамического равновесия химических реакций горения в пламени H_2-O_2 , последние два — равновесные распределения азотсодержащих соединений в пламени, определяемые уточненной моделью Зельдовича. Решение системы (15) вместе с уравнениями (6), (9а) — (9в) приводит к модели пламени, в каждой точке которого существует равновесное распределение химических компонентов. Поскольку константы равновесия Δ_j есть функции температуры, следовательно, h и c_α тоже зависят от температуры, поэтому получить решение так называемого «равновесного пламени» весьма сложно.

Расчеты, приведенные на рис. 2, показывают, что во всем исследуемом диапазоне параметров $\tau_3/\tau_7 \approx 10^{-3}$, поэтому в уравнении (15в) можно пренебречь вторым членом. Система уравнений (15) распадается тогда фактически на две части; первые четыре уравнения описывают распределение концентраций компонентов, связанных с горением $\text{H}_2\text{—O}_2$. В оставшиеся два уравнения входят азотсодержащие компоненты, в том числе и окись азота. В первом приближении поэтому механизм образования окислов азота не влияет на кинетику горения (распределение продуктов горения и радикалов в пламени $\text{H}_2\text{—O}_2$), что подтверждает этот общепринятый факт.

Соотношения, определяющие c_{NO} , c_{N} , можно получить при решении системы (15):

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{N}}^2 &= \Delta_z \Delta_5^2 c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{O}} [c_{\text{O}} + (\Delta_3 \tau_5 / \tau_7) c_{\text{H}}] / [c_{\text{O}_2} + (\tau_5 / \tau_7) c_{\text{OH}}], \\ c_{\text{NO}}^2 &= \Delta_z c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{O}} [c_{\text{O}_2} + (\tau_5 / \tau_7) c_{\text{OH}}] / [c_{\text{O}} + (\Delta_3 \tau_5 / \tau_7) c_{\text{H}}]. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

При выводе уравнений (16) использовалось очевидное соотношение $\Delta_7 = \Delta_3 \cdot \Delta_5$; Δ_z — константа равновесия реакции



Как показано выше, применение предельного перехода (14) к системе уравнений (9), (6) приводит к решению, идентичному с решением задачи горения $\text{H}_2\text{—O}_2$ при рассмотрении лишь одной необратимой реакции



Это решение является нулевым приближением исследуемой задачи.

Теория диффузионных пламен, поддерживаемых одноступенчатой химической реакцией достаточно хорошо исследована, например, в [7]. Для рассматриваемой в настоящей работе геометрии воспользуемся некоторыми результатами, полученными в [6].

Фронт пламени лежит вдоль параболы $v = v_0$ (определяемой условием стехиометрии потоков H_2 и O_2). Решение для модели диффузионного тонкого пламени с граничными условиями, показанными на рис. 2, имеет вид

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{O}_2} &= c_{\text{O}_2+} [1 - (E/E_0)] & (v \geq v_0); &= 0 & (v \leq v_0), \\ c_{\text{H}_2} &= c_{\text{H}_2-} [1 - (2 - E)/(2 - E_0)] & (v \leq v_0); &= 0 & (v \geq v_0), \\ E &= \operatorname{erfc}(v/\sqrt{2}) = (2/\pi) \int_{v/\sqrt{2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Индексы +, — обозначают соответствующие концентрации компонентов в потоках при $v \rightarrow \pm\infty$; E_0 — значение E при $v = v_0$. Положение фронта пламени определяется из

$$E_0/(2 - E_0) = 2c_{\text{O}_2+} W_{\text{H}_2} / W_{\text{O}_2} c_{\text{H}_2-}. \quad (20)$$

Температуру в каждой точке можно найти, если известен состав:

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} [h_{\alpha}(T) + q_{\alpha}] = h_+ + \frac{1}{2} (h_- - h_+) E, \quad (21)$$

где $h_{\alpha}(T)$ — энтальпия компонентов смеси, значения которой можно взять из [5]; q_{α} — теплоты образования компонентов при абсолютном нуле.

Отметим, что если рассматривать N_2 уже не как инертный газ (он может участвовать в химических реакциях (1д) — (1ж) образования окислов азота), то предельный переход $\varepsilon_i \rightarrow 0$, $\Delta_1 \rightarrow 0$, например, дает конечную концентрацию NO во всей области $v > v_0$.

На рис. 3 показано изменение Δ_z с температурой, причем во всей рассматриваемой области $\Delta_z < 10^{-2}$. Азот можно считать инертным компонентом тогда, когда $\Delta_z \rightarrow 0$. При этом распределение N_2 по всей области [6].

$$c_{N_2} = c_{N_{2+}} + \frac{1}{2} (c_{N_{2-}} - c_{N_{2+}}) E. \quad (22)$$

Структура пламени

Модель бесконечно тонкого пламени не позволяет рассмотреть структуру области, где интенсивно проходят химические реакции (зону пламени). Используя методы сращиваемых асимптотических разложений, исследуем сравнительно простое «равновесное» пламя, избежав численных расчетов системы (15). При этом фактически будем предполагать, что характерные времена как прямых, так и обратных реакций равны нулю, а отношения этих времен отличны от нуля (т. е. константы равновесия конечны). Поскольку исследуется образование окислов азота, то рассмотрим уравнения (16).

«Равновесное» пламя, в котором могут протекать химические реакции с образованием NO, возникает, если при любых фиксированных μ , v выполняется (14).

Если предположить, что Δ_1 и Δ_z хотя и малы, но не равны нулю, то можно ожидать, что отклонение от решения модели бесконечно тонкого пламени тоже будет мало и тоже будет в основном ограничено областью вблизи фронта пламени.

Для построения асимптотических рядов необходимо определить соответствующие малые параметры. Отсылая за более подробной методикой выбора малого параметра и построения асимптотических рядов к [1], отметим, что в рассматриваемой задаче в качестве соответствующего малого параметра, удобного для нахождения асимптотики для c_{O_2} , c_{N_2} , c_{OH} , c_H , c_O , следует выбрать

$$\delta \equiv \Delta_{1f}, \quad (23)$$

где индекс f означает, что значение Δ_1 берется при температуре пламени T_f .

Для построения соответствующего асимптотического решения для окислов азота удобно ввести второй малый параметр

$$\eta \equiv \Delta_{zf}, \quad (24)$$

где Δ_{zf} — константа равновесия, вычисленная при температуре пламени T_f . Наличие двух малых параметров существенно усложняет задачу, поскольку требует точных критериев сравнения двух параметров для осуществления сшивки и нахождения последовательных членов внешних и внутренних разложений.

Используя граничные условия (см. рис. 1), получим решение линейных однородных дифференциальных уравнений (9б) и (9в)

$$2(2\gamma_{O_2+} + \gamma_O) - (2\gamma_{H_2} + \gamma_H) + \gamma_{OH} + 2\gamma_{NO} = 2(2\gamma_{O_{2+}} + \gamma_{O+}) + 2\gamma_{NO+} - \frac{1}{2} [2(2\gamma_{O_{2+}} + \gamma_{O+}) + 2\gamma_{NO+} + (2\gamma_{H_{2-}} + \gamma_{H-})] E, \quad (25a)$$

$$2\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_{NO} = 2\gamma_{N_{2+}} + \gamma_{N+} + \gamma_{NO+} + \frac{1}{2} [2\gamma_{N_{2-}} - (2\gamma_{N_{2+}} + \gamma_{N+} + \gamma_{NO+})] E. \quad (25б)$$

Используя (15), (16) и (20), можно показать, что

$$2\gamma_{\text{H}_2-} + \gamma_{\text{H}-} = 4\gamma_{\text{O}_2+} [(2 - E_0)/E_0] [1 + O(\Delta_1^{1/2})], \quad (26a)$$

$$2(2\gamma_{\text{O}_2+} + \gamma_{\text{O}+}) = 4\gamma_{\text{O}_2+} [1 + O(\Delta_1^{1/2})], \quad (26b)$$

$$\gamma_{\text{NO}+} = O(\Delta_{2+}^{1/2}), \quad \gamma_{\text{N}+} = O[(\Delta_{2+}\Delta_{1+})^{1/2}]. \quad (26в)$$

Отметим, что $\gamma_{\text{N}-} = 0$, так как в рассматриваемой кинетической схеме образование N идет не за счет диссоциации N_2 , а в результате реакций (1д)–(1е).

Приведенные выше оценки (26) получены в предположении, что $\Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ порядка единицы (см. рис. 2), в то время как Δ_5 и Δ_6 являются малыми величинами. Индексы $+$, $-$ означают, что Δ_1 и Δ_2 берутся соответственно при температурах $T_{\pm}$. Так как обычно $T_{\pm}$ достаточно низки, то Δ_{1+} и Δ_{2+} в действительности чрезвычайно малы (см. рис. 2, 3), и поэтому вполне допустимо игнорировать члены соответствующих порядков в (25).

Во внутренней области (вблизи фронта пламени) введем координату, нормальную к фронту пламени

$$v - v_0 = \delta^{1/2} Y. \quad (27)$$

Методом сращиваемых асимптотических разложений [8] нетрудно найти в нулевом приближении распределения концентраций компонентов во внешних областях

$$\begin{aligned} v > v_0 \quad c_{\text{O}_2}^{(0)} &= c_{\text{O}_2+} (1 - E/E_0), \quad c_{\text{H}_2}^{(0)} = 0, \\ v < v_0 \quad c_{\text{H}_2}^{(0)} &= c_{\text{H}_2-} [1 - (2 - E)/(2 - E_0)], \quad c_{\text{O}_2}^{(0)} = 0, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} c_{\text{N}_2}^{(0)} &= c_{\text{N}_2+} + \frac{1}{2} (c_{\text{N}_2-} - c_{\text{N}_2+}) E, \quad c_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} = 1 - c_{\text{N}_2}^{(0)} - c_{\text{O}_2}^{(0)} - c_{\text{H}_2}^{(0)}, \\ c_{\text{OH}}^{(0)} &= c_{\text{H}}^{(0)} = c_{\text{O}}^{(0)} = c_{\text{NO}}^{(0)} = c_{\text{N}}^{(0)} = 0. \end{aligned}$$

Верхний индекс обозначает порядок соответствующего приближения. Во внутренней области

$$F_{\text{O}_2}^{(0)} = F_{\text{H}_2}^{(0)} = F_{\text{OH}}^{(0)} = F_{\text{O}}^{(0)} = F_{\text{H}}^{(0)} = F_{\text{NO}}^{(0)} = F_{\text{N}}^{(0)} = 0, \quad (29a)$$

$$F_{\text{N}_2}^{(0)} = c_{\text{N}_2+} + \frac{1}{2} (c_{\text{N}_2-} - c_{\text{N}_2+}) E_0, \quad F_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} = 1 - F_{\text{N}_2}^{(0)}. \quad (29б)$$

Отличные от нуля последующие приближения во внутренней области:

$$c_j \simeq \delta^{1/2} F_j^{(1)} \quad (j = \text{O}_2, \text{H}_2, \text{OH}); \quad c_{\alpha} \simeq \delta^{2/3} F_{\alpha}^{(2)} \quad (\alpha = \text{O}, \text{H}). \quad (30)$$

Найдем первые, отличные от нуля, приближения для N и NO во внешней и внутренней областях. Для этого подставим полученные оценки (29), (30) в (16).

$$c_{\text{N}} \simeq \Delta_5 \eta^{1/2} \delta^{1/2} F_{\text{N}}, \quad c_{\text{NO}} \simeq \eta^{1/2} \delta^{1/6} F_{\text{NO}}. \quad (31)$$

Подстановка (30), (31) в уравнение (25б) в пределе при $\eta \rightarrow 0$, $\delta \rightarrow 0$ приводит к (29б). При подстановке в уравнение (25а) и переходе ко внутренним переменным получим, отбрасывая величины более высокого порядка,

$$\frac{4}{W_{\text{O}_2}} F_{\text{O}_2}^{(1)} - \frac{2}{W_{\text{H}_2}} F_{\text{H}_2}^{(1)} + \frac{1}{W_{\text{OH}}} F_{\text{OH}}^{(1)} + \frac{2}{W_{\text{NO}}} \frac{\eta^{1/2}}{\delta^{1/6}} F_{\text{NO}} = \frac{4}{W_{\text{O}_2}} \frac{u}{v - v_0} Y, \quad (32)$$

где $u = \sqrt{\frac{2}{\pi}} c_{\text{O}_2+} \frac{v - v_0}{E_0} \exp(-v_0^2/2)$.

Наличие или отсутствие четвертого члена в левой части уравнения (32) зависит от относительного порядка малых параметров η и δ , что физически связано с учетом влияния образования NO на распределение концентраций O_2 , H_2 , OH в рассматриваемом приближении. На рис. 3 приведено отношение рассматриваемых параметров в зависимости от температуры, которое везде меньше единицы ($<10^{-1}$). Предполагая, что асимптотически $\eta^{1/2} \ll \delta^{1/6}$, уравнение (32) вместе с уравнениями (15a)–(15g), записанными во внутренних переменных, дает возможность найти распределения $F_{OH}^{(1)}$, $F_{H_2}^{(1)}$, $F_{O_2}^{(1)}$ во внутренней области:

$$F_{O_2}^{(1)} - 8F_{H_2}^{(1)} + \frac{8}{17} F_{OH}^{(1)} = \frac{\tilde{u}}{v - v_0} Y, \quad F_{OH}^{(1)} = \Delta_{2f} (1 - F_{N_2}^{(0)}) / (F_{H_2}^{(1)})^{1/2},$$

$$F_{O_2}^{(1)} = [\Delta_{2f} (1 - F_{N_2}^{(0)})]^2 / \Delta_{3f} \Delta_{4f} (F_{H_2}^{(1)})^2. \quad (33)$$

Индекс f означает, что Δ_j берется при температуре пламени. Выражение (33) достаточно сложное, чтобы получить из него явные распределения $F_{H_2}^{(1)}$, $F_{O_2}^{(1)}$, $F_{OH}^{(1)}$ во внутренней области, однако с его помощью можно найти пределы, к которому стремятся решения при $|Y| \rightarrow \infty$, а также производить численные расчеты. Согласно принципу сращиваемых асимптотических разложений, если известны внешние пределы внутренних решений, то можно найти последующие приближения во внешнем решении, а следовательно, и построить составное решение во всей области.

Найдем соответствующие внешние пределы для $F_{H_2}^{(1)}$ [8]. Внешним пределом ($0. \lim$) для внутреннего решения называется предел при $\delta \rightarrow 0$, когда μ , v фиксированы,

$$\left. \begin{aligned} 0. \lim_{v < v_0} F_{H_2}^{(1)} &\rightarrow -\frac{1}{8} u \delta^{-1/3} + \frac{1}{17} \Delta_{2f} (1 - F_{N_2}^{(0)}) \left(-\frac{u}{8}\right)^{-1/2} \delta^{1/6}, \\ 0. \lim_{v > v_0} F_{H_2}^{(1)} &\rightarrow \frac{\Delta_{2f} (1 - F_{H_2}^{(0)})}{(\Delta_{3f} \Delta_{4f})^{1/2}} u^{-1/2} \delta^{1/6}. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Совершенно аналогично из (33) можно найти внешние пределы для $F_{O_2}^{(1)}$ и $F_{OH}^{(1)}$. Используя полученные внешние пределы для $F_{H_2}^{(1)}$, $F_{O_2}^{(1)}$, $F_{OH}^{(1)}$, опуская громоздкие выкладки, с помощью (16), (31), (33) для $v < v_0$ можно получить

$$F_{NO}^2 = F_{N_2}^{(0)} \left(\frac{\Delta_{3f} F_{O_2}^{(1)}}{\Delta_{4f} F_{H_2}^{(1)}} \right)^{1/2} \left(F_{O_2}^{(1)} + \frac{\tau_{3f}}{\tau_{7f}} F_{OH}^{(1)} \right) \left/ \left[\frac{\tau_{3f}}{\tau_{7f}} \Delta_{3f} + \left(\frac{\Delta_{3f} F_{O_2}^{(1)}}{\Delta_{4f} F_{H_2}^{(1)}} \right)^{1/2} \right] \right., \quad (35)$$

$$0. \lim_{v < v_0} F_{NO} \rightarrow 8 (F_{N_2}^{(0)} / \Delta_{3f} \Delta_{4f})^{1/2} \Delta_{2f} (1 - F_{N_2}^{(0)}) (-u)^{-1} \delta^{1/3}. \quad (36)$$

В области $v > v_0$ выражение для F_{NO} удобно записывать в несколько ином виде

$$F_{NO}^2 = F_{N_2}^{(0)} \left(F_{O_2}^{(1)} + \frac{\tau_{3f}}{\tau_{7f}} F_{OH}^{(1)} \right) \left/ \left[1 + \frac{\tau_{3f}}{\tau_{7f}} (\Delta_{3f} \Delta_{4f})^{1/2} \left(\frac{F_{H_2}^{(1)}}{F_{O_2}^{(1)}} \right)^{1/2} \right] \right. \quad (37)$$

при этом

$$0. \lim_{v > v_0} F_{NO} \rightarrow (F_{N_2}^{(0)})^{1/2} u^{1/2} \delta^{-1/6}. \quad (38)$$

В соответствии с правилами сращивания запишем первые ненулевые члены во внешнем разложении для NO

$$c_{NO} \simeq \eta^{1/2} \bar{c}_{NO} \quad (v > v_0), \quad c_{NO} \simeq \eta^{1/2} \delta^{1/2} \bar{c}_{NO} \quad (v < v_0). \quad (39)$$

Подобным образом можно найти порядок первых, отличных от нуля членов разложения для c_N . Отметим, что соответствующие порядки для c_N будут существенно меньше, чем для c_{NO} (31).

По оценке (39) нетрудно видеть, что во внешней области $v > v_0$ из второго уравнения следует

$$c_{NO} = \eta^{1/2} \bar{c}_{NO}, \quad \bar{c}_{NO} = \left\{ \frac{\Delta_t}{\eta} c_{N_2}^{(0)} \cdot c_{O_2}^{(0)} \right\}^{1/2}. \quad (40)$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (25б), найдем следующий член разложения в выражении для концентрации c_{N_2}

$$v > v_0 \quad c_{N_2} = c_{N_2}^{(0)} - \frac{7}{15} \eta^{1/2} \left\{ \frac{\Delta_z}{\eta} c_{N_2}^{(0)} \cdot c_{O_2}^{(0)} \right\}^{1/2}. \quad (41)$$

Чтобы получить распределение концентрации окислов азота при $v < v_0$, необходимо найти последующие члены разложения для c_{OH} и c_{O_2} во внешней области. Из уравнений (15а)–(15г) получим

$$c_{OH}^{(2)} = \Delta_2^{(0)} \left(\frac{\Delta_1^{(0)}}{\delta} \right)^{1/2} (1 - c_{N_2}^{(0)} - c_{H_2}^{(0)}) (c_{H_2}^{(0)})^{-1/2}, \quad (42)$$

$$c_{O_2}^{(4)} = \frac{\Delta_1^{(0)}}{\Delta_3^{(0)} \Delta_4^{(0)} \delta} \cdot \left[\Delta_2^{(0)} \frac{1 - c_{N_2}^{(0)} - c_{H_2}^{(0)}}{c_{H_2}^{(0)}} \right]^2, \quad (43)$$

где верхний индекс 0 в выражениях для Δ_j означает, что константы равновесия вычисляются по уточненной температуре T , при расчете которой учитываются продукты диссоциации. Таким образом, распределение c_{NO} при $v < v_0$, используя второе выражение (16), можно представить в виде

$$c_{NO} = \eta^{1/2} \delta^{1/2} \tilde{c}_{NO}, \quad \tilde{c}_{NO} = \left\{ \frac{\Delta_z^{(0)} \Delta_1^{(0)}}{\eta \cdot \delta} \frac{c_{N_2}^{(0)}}{\Delta_3^{(0)} \cdot \Delta_4^{(0)}} \right\}^{1/2} \Delta_2^{(0)} \frac{1 - c_{N_2}^{(0)} - c_{H_2}^{(0)}}{c_{H_2}^{(0)}}. \quad (44)$$

Имея теперь в своем распоряжении распределения c_{NO} во внешних и внутренней областях, можно построить составное разложение во всем диапазоне v .

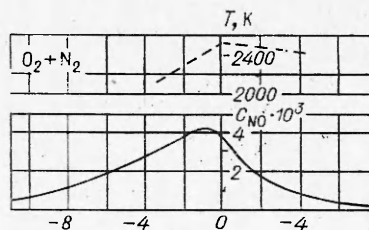
Воспользуемся правилом аддитивного составления [8], которое в рассматриваемом случае оказывается более удобным

$$c_{NO} \approx \begin{cases} \eta^{1/2} \bar{c}_{NO} + \eta^{1/2} \delta^{1/6} F_{NO} - 0. \lim (\eta^{1/2} \delta^{1/6} F_{NO}), & v > v_0, \\ \eta^{1/2} \delta^{1/2} \tilde{c}_{NO} + \eta^{1/2} \delta^{1/3} F_{NO} - 0. \lim (\eta^{1/2} \delta^{1/6} F_{NO}), & v < v_0. \end{cases} \quad (45)$$

Как нетрудно видеть из (40), концентрация c_{NO} должна достигать своего максимума при $v > v_0$, так как $c_{O_2}^{(0)}$ увеличивается по мере возрастания v . Однако этот максимум должен находиться вблизи T_{max} , так как Δ_j сильно зависят от температуры (см. рис. 2, 3), и должно иметь место резкое падение концентрации c_{NO} по мере отклонения v от v_0 .

Необходимо отметить, что построение последующих членов асимптотического разложения c_{NO} представляется затруднительным, ибо неясно как производить сшивки решений при наличии двух малых параметров. Более того, очевидно, что находить последующие члены разложения для остальных концентраций тоже сложно, так как в этом случае уже нужно учитывать взаимное влияние кинетики горения как таковой и кинетики образования окислов азота.

Рис. 4. Распределение концентрации NO и адиабатической температуры по зоне пламени.



Численный пример расчета изменения концентрации окислов вблизи фронта пламени приведен на рис. 4. Там же показан ход адиабатической температуры пламени. Были выбраны следующие параметры процесса горения: $T_+ = T_- = 298$ К, $c_{O_2+} = 0,22$, $c_{N_2+} = 0,78$, $c_{H_2-} = 1$, $c_{N_2-} = 0$. При этих условиях $T_f = 2520$ К, $\delta = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\eta = 4,4 \cdot 10^{-3}$. Из (20) следует, что $E_0 = 0,0535$ и, следовательно, $v_0 = 1,93$. Из уравнения (27) получаем

$$Y = 40(v - 1,93).$$

Расчет распределения массовой доли окислов азота проводится по уравнению (45). Максимальное значение c_{NO} составляет $\sim 0,4\%$ и находится вблизи $v = v_0$; c_{NO} резко уменьшается на расстояниях порядка $|\Delta Y| \approx 5$.

Оценим получающуюся ширину зоны интенсивного образования окислов азота в физических длинах. Для $\mu \gg v$ фиксированное значение μ эквивалентно фиксированному значению x , поэтому из (7) и (27) приближенно

$$\Delta y \approx \delta^{1/3} \sqrt{2Dx/v} \cdot \Delta Y.$$

Характерная толщина области изменения c_{NO} в экспериментальных условиях, рассмотренных в [1] ($D \approx 10^2$ см²/с, $x = 1$ см, $v = 10^2$ см/с), имеет длину порядка 4 мм.

Полученное максимальное значение c_{NO} близко к термодинамически равновесному значению концентрации окиси азота при данной температуре пламени в условиях стехиометрического сжигания водорода с воздухом. Несмотря на сильные приближения, использованные при получении распределения c_{NO} , качественная картина поведения c_{NO} достаточно хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными по образованию окиси азота в диффузионном пламени.

Поступила в редакцию
19/VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Clarke. Proc. Roy. Soc., 1968, A307, 283.
2. N. F. Nelson. AIAA J., 1976, 14, 10.
3. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозофазных реакций. М., «Наука», 1970.
4. P. C. Malte, D. T. Pratt. Comb. Sci. Technol., 1974, 9, 221.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., «Наука», 1962.
6. J. F. Clarke. J. Inst. Maths. Applies, 1967, 3, 347.
7. F. E. Fendell. J. Fluid Mech., 1965, 21, 281.
8. М. Ван-Дайк. Методы возмущений в механике жидкости. М., «Мир», 1967.