

О ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ ЗЕЛЬДОВИЧА ЦЕПНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ДЛЯ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

О. П. Коробейничев, Т. А. Большова

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@kinetics.nsc.ru

С целью проверки применимости теории Зельдовича для скорости распространения пламени с разветвленными цепными реакциями проведены расчеты на основе детального механизма и по формулам приближенной теории Зельдовича с уточненным механизмом рекомбинации атомов водорода для стехиометрических водородокислородной и водородовоздушной смесей в диапазоне давлений $47.5 \text{ Торр} \div 1 \text{ атм}$. Установлено соответствие полученных результатов. Приближенная теория Зельдовича для пламени с разветвленными цепными реакциями при определяющей роли рекомбинационных процессов приводит к разумной физической картине и позволяет получить приближенные формулы для скорости распространения пламени.

Ключевые слова: теория Зельдовича, водородокислородные пламена.

ВВЕДЕНИЕ

Тепловая теория распространения горячего пламени Зельдовича — Франк-Каменецкого [1], относящаяся к простым одностадийным реакциям, применима лишь к ограниченному числу систем. Однако в подавляющем большинстве случаев реакции в пламенах идут по цепному механизму [2]. Методы численного расчета скорости пламени на основе детальной кинетики [3] позволяют с хорошей точностью предсказывать скорость пламен с различными кинетическими механизмами. Однако это не исключает потребности в простой приближенной теории, которая давала бы аналитический вид зависимости скорости пламени от давления, температуры горения, энергии активации реакций. Такая теория может уточняться путем сопоставления с численными расчетами. С другой стороны, она необходима для интерпретации результатов численных расчетов. Я. Б. Зельдович [2] построил приближенную теорию распространения пламени для случая сильно-разветвленной цепной реакции, в которой только рекомбинация радикалов приводит к выделению тепла. Он предположил, что по этому пути протекают химические реакции при горении водорода, и рассмотрел два предельных случая — сильной и слабой рекомбинации, когда отношение скорости рекомбинации к скорости разветвления соответственно значительно больше или значительно меньше единицы. В связи с большим прогрессом в области моделирования пламен на основе детальной ки-

нетики представляло интерес сопоставить его результаты с результатами вычисления скорости горения водорода по приближенной теории и тем самым проверить применимость последней. Полученные в рамках этой теории результаты носят полуколичественный характер, и формулы нуждаются во введении поправочных множителей (вроде $\sqrt{2}$ в [2]).

В работе [4] проведен анализ теории Зельдовича в условиях сильной рекомбинации. Для горения водорода при давлении 1 атм получено разумное согласие скорости горения, рассчитанной по теории Зельдовича с модифицированным механизмом, и результатами численного моделирования с детальной кинетикой. В настоящей работе рассмотрен другой предельный случай — слабой рекомбинации, реализующейся при горении водорода при давлении меньше 1 атм.

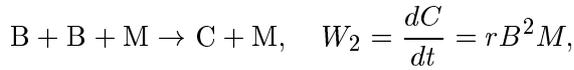
МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА И МЕТОД РАСЧЕТА СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПО ТЕОРИИ ЗЕЛЬДОВИЧА

Горение смеси $\text{H}_2\text{—O}_2$ Я. Б. Зельдович представил [2] состоящим из двух элементарных стадий: разветвление цепи



$$W_1 = -\frac{dA}{dt} = k_1 AB, \quad k_1 = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

и рекомбинация



где A — концентрация O_2 , B — концентрация атомов H , C — концентрация H_2 , M — ансамбль всех атомов и молекул, W_1 — скорость реакции разветвления, W_2 — скорость реакции рекомбинации, k_1 — константа скорости реакции разветвления, записанная в аррениусовском виде с предэкспоненциальным множителем k и энергией активации Q , r — константа скорости реакции рекомбинации, R — газовая постоянная, t — время, T — температура. В [2] предполагалось, что тепловой эффект первой реакции равен нулю. Рекомбинация идет с тримолекулярной константой скорости r , которая не зависит от температуры. Характерно, что рекомбинация играет не только вредную роль обрыва цепей, но и полезную — выделение тепла.

На рис. 1 приведены полученные с помощью программы PREMIX [3] и механизма [5] расчетные профили температуры и профили концентраций O_2 и H в пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) при давлении $p = 47.5$ Торр, сдвинутые на расстояние 0.8 см относительно начала расчета. Начало координат

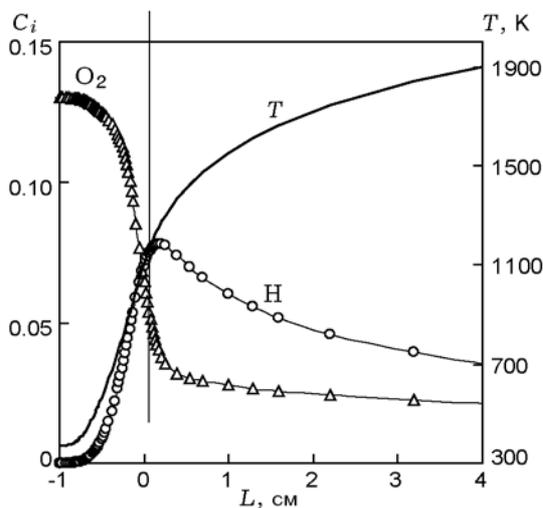


Рис. 1. Профили температуры и концентраций O_2 и H в пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) при $p = 47.5$ Торр

оказалось в точке максимума скорости реакции разветвления (рис. 2). Из рис. 1 видно, что расходование O_2 происходит в узкой зоне $-0.5 \div 0.5$ см, соответствующей, как показал анализ, зоне реакции разветвления, представленной на рис. 2. Из рис. 2 следует также, что скорость рекомбинации много меньше скорости разветвления, что соответствует, по терминологии Зельдовича, случаю слабой рекомбинации. Согласно расчету максимум скорости реакции разветвления находится при температуре $T_1 \approx 1100$ К, которая значительно ниже максимальной температуры пламени $T_b \approx 2130$ К. Эти выводы: о соотношении скоростей рекомбинации и разветвления и о максимуме скорости реакции разветвления при температуре $T_1 \approx 0.5T_b$ — находятся в соответствии с предположениями Зельдовича для рассмотренного им случая слабой рекомбинации. Приведенные ниже уравнения Зельдовича были использованы для нахождения трех неизвестных величин: B_{\max} — максимальной концентрации атомов H , T_1 — температуры при максимуме скорости реакции разветвления, u — скорости пламени:

$$B_{\max} = A_0 \frac{T_b - T_1}{T_b - T_0}; \quad (1)$$

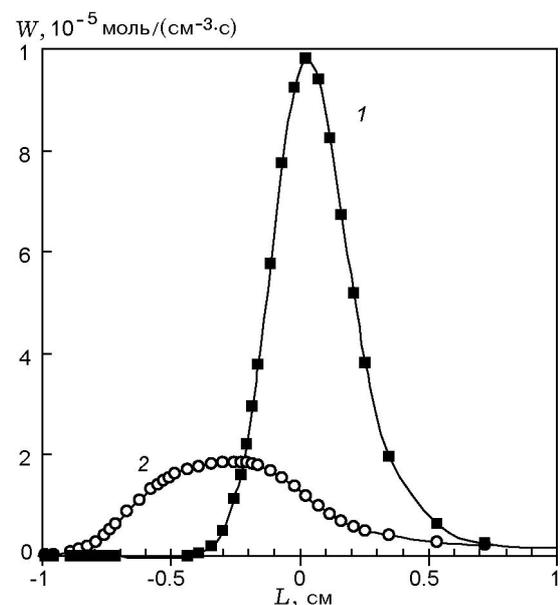


Рис. 2. Скорости реакций разветвления (1) и рекомбинации (2) в пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ при $p = 47.5$ Торр

$$rM = k \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) \alpha_1^2 \frac{(T_b - T_0)^2 - (T_b - T_1)^2}{(T_b - T_1)^2}, \quad (2)$$

$$\alpha_1 = \frac{RT_1^2}{Q(T_1 - T_0)};$$

$$u^2 = 4A_0 Dk \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) \alpha_1^2 \frac{T_b - T_1}{T_b - T_0}, \quad (3)$$

где A_0 — концентрация O_2 в горючей смеси, D — коэффициент диффузии атомов Н, T_0 — температура пламени.

Согласно теории Зельдовича в случае слабой рекомбинации выделение тепла происходит медленно ($rM \ll k \exp(-Q/RT_b)$), основные превращения протекают при температуре T_1 . При этом $T_b - T_1 \approx T_1 - T_0$; $\exp(-Q/RT_1) \ll \exp(-Q/RT_b)$. Находя значение T_1 с использованием (2) из выражения

$$rM = gk \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right), \quad (4)$$

(g — безразмерная величина меньше единицы, rM — известная величина) и подставляя его в (3), получаем скорость движения газа при температуре T_1 во фронте пламени. Значение коэффициента диффузии D также берется при температуре T_1 . Скорость пламени u (относительно свежей смеси) определяется по выражению

$$u = u(T_1) \frac{T_0}{T_1}. \quad (5)$$

По приближенной формуле (1) вычислена максимальная молярная концентрация атомов Н в случае горения смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) (см. рис. 1) при $A_0 = 0.13$, $T_0 = 370$ К: $B_{\max} \approx 0.09$, что близко к максимальной молярной концентрации, полученной методом моделирования, ≈ 0.078 .

Однако предположение Зельдовича о том, что рекомбинация атомов Н в рассматриваемых случаях идет по реакции квадратичного обрыва, не подтвердилось. Моделирование на основе детальной кинетики показало, что в качестве реакции рекомбинации атомов водорода необходимо рассматривать реакцию



которая, как показали результаты моделирования при атмосферном давлении в смеси, близкой к стехиометрической, идет со значительно большей скоростью, чем реакция квадратичного обрыва. Однако разработанный Зельдовичем метод расчета скорости пламени и полученные с его помощью формулы могут быть с успехом применены для более правильного моделирования механизма, в котором рекомбинация протекает по реакции (R1).

Упрощенное выражение для скорости пламени представлено уравнением $u^2 = hA_0 DrM$, где h — безразмерный параметр, слабо (логарифмически) зависящий от $rM/k \exp(-Q/RT_b)$, т. е. скорость горения пропорциональна \sqrt{p} и \sqrt{r} . В случае рассмотрения рекомбинации по реакции (R1) в формуле Зельдовича для константы скорости рекомбинации r необходимо ввести поправочный множитель $(O_2)_0/B_{\max}$, где $(O_2)_0$ — концентрация O_2 в исходной смеси.

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ВОДОРОДОКИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ, РАЗБАВЛЕННОЙ АРГОНОМ, И В ВОДОРОДОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Табл. 1, 2 содержат рассчитанные по формулам (2)–(5) скорости распространения пламени водородокислородной смеси, разбавленной аргоном, и водородовоздушной смеси в диапазоне $p = 47.5$ Торр ÷ 1 атм. При

Таблица 1

Скорости распространения пламени $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61), вычисленные по формуле Зельдовича и в результате точного решения при $T_0 = 370$ К

p , Торр	T_b , К	Зельдович			PREMIX	
		T_1 , К	$D(H, T_1)^*$, см ² /с	u , см/с	T_1 , К	u , см/с
47.5	2 394	1 050	151	114	1 100	228
100	2 441	1 120	89	139	1 170	263
200	2 485	1 190	44	168	1 240	293
300	2 510	1 235	31	187	1 290	309
500	2 541	1 290	20	212	1 350	326
760	2 566	1 340	14	236	1 380	337

Примечание. $*D(H, T_1)$ — коэффициент диффузии атомов водорода при температуре T_1 , соответствующей максимуму скорости реакции разветвления.

Таблица 2
Скорости распространения водородовоздушного
пламени стехиометрического состава,
вычисленные по формуле Зельдовича
и в результате точного решения при $T_0 = 300$ К

p , Торр	T_b , К	T_1 , К	u , см/с	
			Зельдович	PREMIX
200	2 341	1 190	118	211
300	2 356	1 235	131	218
500	2 375	1 290	148	225
760	2 389	1 340	165	226

вычислениях использовались взятые из механизма [5] константы скоростей реакций: разветвления — $k_1 = 1.92 \cdot 10^{14} \exp(-Q/RT)$, где $Q = 16.44$ ккал/моль, и рекомбинации (реакция (R1)) — $r = 3.48 \cdot 10^{16} \times T^{-0.411} \exp(1.115 \text{ (ккал/моль)}/RT)$. Для сравнения в таблицах приведены значения температуры T_1 и скорости свободного распространения u пламен смесей этих же составов, полученные из точного решения с использованием программы PREMIX. Сравнение значений T_1 и T_b показывает, что данные пламена относятся к пламенам с низкой скоростью рекомбинации ($T_b - T_1 \approx T_1 - T_0$), но значения T_1 (см. табл. 1), вычисленные по формулам Зельдовича, ниже значений, полученных в результате точного моделирования. Видимо, взятая для вычислений константа скорости рекомбинации не описывает весь рекомбинационный процесс. Как предлагает Я. Б. Зельдович, для уточнения формулы может быть введен поправочный множитель типа $\sqrt{2}$. Введение поправочного множителя 1.6 позволяет с помощью приближенной теории Зельдовича описать скорость распространения пламени водородокислородной смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) и водородовоздушной стехиометрической смеси в диапазоне $p = 47.5$ Торр \div 1 атм с точностью 10 %.

На рис. 3 приведены зависимости скорости пламени водородокислородной смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) и водородовоздушной стехиометрической смеси в диапазоне $p = 47.5$ Торр \div 1 атм как функция с поправочным множителем 1.6, а также экспериментальные данные [6].

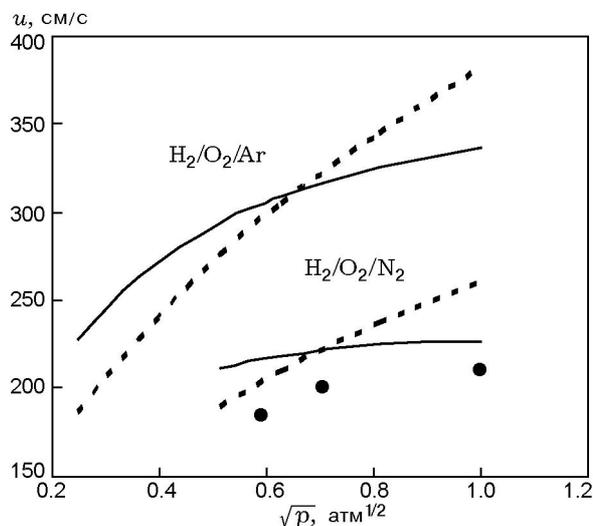


Рис. 3. Скорость пламени смесей $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) и $H_2/O_2/N_2$ как функция \sqrt{p} :

сплошные линии — моделирование, штриховые — приближенная теория Зельдовича, точки — экспериментальные данные для пламени $H_2/O_2/N_2$ с коэффициентом избытка топлива $\phi = 1.05$ [6]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приближенная теория Зельдовича для пламени с разветвленными цепными реакциями при определяющей роли рекомбинационных процессов приводит к разумной физической картине и позволяет получить приближенные формулы для скорости распространения пламени. Конечно, кинетическая схема окисления водорода намного сложнее рассмотренной и принятые упрощения являются причиной расхождений, но сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных указывает путь для уточнения зависимостей, полученных для скорости распространения пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12, № 1. — С. 100–105.
2. Зельдович Я. Б. Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени // Кинетика и катализ. — 1961. — Т. 11, № 3. — С. 305–318.
3. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX // Sandia National Laboratories Report. — 1990. — N SAND85-8240.
4. Fernandez-Galisteo D., Gonzalo del Alamo, Sanchez A. L., Linan A. Zeldovich analysis

- of hydrogen-air premixed flames // Proc. of the Third European Combustion Meeting. — 2007. — Paper 6-19. — P. 1–5.
5. **Connaire M. O., Curran H. J., Simmie J. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation // Intern. J. Chem. Kinet. — 2004. — V. 36. — P. 603–622.
6. **Aung K. T., Hassan M. I., Faeth G. M.** Effects of pressure and nitrogen dilution on flame/stretch interactions of laminar premixed $H_2/O_2/N_2$ flames // Combust. Flame. — 1998. — V. 112. — P. 1–15.

Поступила в редакцию 5/IX 2008 г.
