

24. Буров Ю. М., Назин Г. М. Кинетика и катализ, 1982, 23, 1, 12.
 25. Benneken M., Caveny L. H. AIAA J., 1981, 9, 10, 1276.
 26. Taeko Sano. Comb. Sci. Technol., 1982, 29, 261.

Поступила в редакцию 25/VI 1987

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ АЗОТА В ПЛАМЕНИ ПРИ СЛАБЫХ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ РАВНОВЕСИЯ

А. Н. Липатников, И. П. Назаров, В. Н. Простов
 (Долгопрудный)

Образование NO из азота воздуха в равновесных продуктах сгорания хорошо изучено [1], однако вблизи фронта пламени данный процесс исследован недостаточно. Считается, что повышенная скорость образования w_{NO} вблизи фронта пламени объясняется для бедных и умеренно богатых пламен при атмосферном давлении сверхравновесной концентрацией атомарного кислорода [2]. Прямые же экспериментальные подтверждения данной гипотезы отсутствуют, а результаты расчетов w_{NO} и концентрации атомарного кислорода [O] у различных авторов противоречивы. Такая ситуация может быть обусловлена различием подходов к определению w_{NO} и [O] в неравновесных условиях, несовершенным знанием кинетических констант и т. д. В данной работе проводится сравнительный анализ двух наиболее распространенных подходов к определению w_{NO} и [O] в неравновесных условиях — кинетического расчета и метода частичного равновесия [3].

Сопоставление проводится на примере расчета адиабатического горения метановоздушной смеси в условиях идеального перемешивания. Схема окисления метана и константы скорости прямых реакций представлены в таблице [4], константы равновесия взяты из [5].

Реакции	k_0	n	Θ
1. $CH_4 + M = CH_3 + H + M$	$1 \cdot 10^{12}$	0	44 500
2. $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	$2,8 \cdot 10^7$	0	2 500
3. $CH_4 + O = CH_3 + OH$	$2 \cdot 10^7$	0	4 640
4. $CH_4 + H = CH_3 + H_2$	$6,9 \cdot 10^7$	0	5 950
5. $CH_3 + O_2 = CHO + H_2O$	$2 \cdot 10^4$	0	0
6. $CH_3 + O = CHO + H_2$	$1 \cdot 10^8$	0	0
7. $CHO + OH = CO + H_2O$	$1 \cdot 10^8$	0	0
8. $CHO + M = CO + H + M$	$2 \cdot 10^6$	0,5	14 400
9. $CO + OH = CO_2 + H$	$5,6 \cdot 10^5$	0	545
10. $H + O_2 = O + OH$	$2,2 \cdot 10^8$	0	8 340
11. $O + H_2 = OH + H$	$1,7 \cdot 10^7$	0	4 750
12. $O + H_2O = OH + OH$	$5,8 \cdot 10^7$	0	9 070
13. $H + H_2O = H_2 + OH$	$8,4 \cdot 10^7$	0	10 100
14. $O + N_2 = NO + N$	$1,4 \cdot 10^8$	0	37 900
15. $N + O_2 = NO + O$	$6,4 \cdot 10^3$	1	3 140
16. $OH + N = NO + H$	$4 \cdot 10^7$	0	0
17. $H + OH + M = H_2O + M$	$4 \cdot 10^7$	-1	0
18. $H + H + M = H_2 + M$	$1,5 \cdot 10^6$	-1	0
19. $O + O + M = O_2 + M$	$4 \cdot 10^5$	-1	0
20. $O + H + M = OH + M$	$5,3 \cdot 10^3$	0	2 780

Примечание. $k = k_0 T^n \exp(-\Theta/T)$ (m^3 , моль, с, К).

Из условия сохранения полной энтальпии единицы массы H

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i \frac{y_i}{M_i} H_i = \sum_i \frac{H_i}{M_i} \frac{dy_i}{dt} + \sum_i \frac{y_i}{M_i} \frac{dH_i}{dT} \frac{dT}{dt} = 0$$

следует формула для определения температуры

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\sum_i \frac{H_i}{M_i} \frac{dy_i}{dt}}{\sum_i \frac{y_i}{M_i} \frac{dH_i}{dT}} \quad (1)$$

которая решалась совместно с уравнениями химической кинетики

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{M_i}{\rho} \sum_j w_{i,j} \quad (2)$$

Здесь t — время; M_i — молекулярная масса компонента i ; H_i — полная энтальпия моля компонента; ρ — плотность газа; y_i — массовая доля компонентов; $w_{i,j}$ — скорость образования компонента i в j -й реакции, выраженная в моль/(м³·с). Система (1), (2) численно интегрировалась с помощью программы STIFF [6]. Результаты кинетических расчетов, выполненных для метановоздушной смеси, представлены на рис. 1. В качестве начала отсчета времени выбран момент, когда концентрация атомарного кислорода достигает максимального значения.

В основе метода частичного равновесия лежит предположение о том, что в пламени существует зона, где скорость бимолекулярных реакций 9—13 много больше скорости реакций 17—20, а концентрации углеводородов в данной зоне пренебрежимо малы [4, 7—9]. Кроме того, предполагается, что образование NO не влияет на процесс горения.

Сформулированные предположения, во-первых, позволяют ограничиться рассмотрением смеси, состоящей из CO, CO₂, H₂, O₂, H₂O, N₂, O, H, OH, и учитывать только реакции 9—13, 17—20; w_{NO} определяется тогда по предварительно рассчитанным значениям температуры и концентраций перечисленных компонентов в предположении квазистационарности концентрации атомов N [10]:

$$\frac{d[NO]}{dt} = w_{NO} = \frac{2k_{14}[O][N_2] \{1 - [NO]^2 / (K_{14}K_{15}[N_2][O_2])\}}{1 + k_{14}[NO] / \{K_{14}(k_{15}[O_2] + k_{16}[OH])\}} \quad (3)$$

где k_i — константа скорости прямой i -й реакции; K_i — константа равновесия. Величина $[NO]$ определяется интегрированием соотношения (3) по времени.

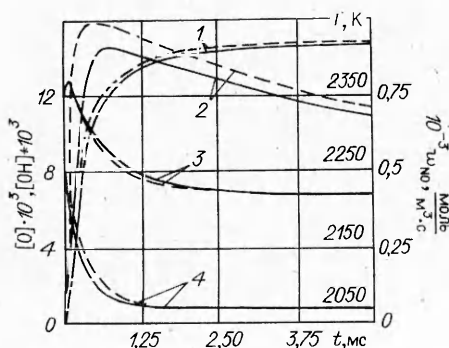


Рис. 1. Зависимость от времени температуры (1), мольных концентраций OH (3), O (4) и скорости образования окиси азота (2) при горении метановоздушной смеси с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1$, температурой $T_0 = 700$ К при $p = 1$ атм.

— кинетический расчет; --- метод частичного равновесия.

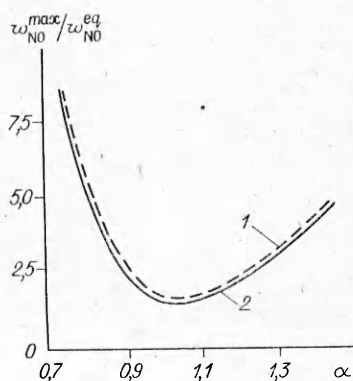


Рис. 2. Зависимость отношения максимальной скорости образования NO к равновесной при горении метановоздушной смеси ($p = 1$ атм, $T_0 = 500$ К). 1 — метод частичного равновесия; 2 — кинетический расчет.

Далее считается, что реакции 9—14 равновесные, «подстраивающиеся» под изменение температуры и состава в соответствии с реакциями 17—20. Из условия равновесия в реакциях 9—13 рассчитываются T и состав смеси при различных фиксированных значениях параметра c [9]:

$$c = y_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{OH}}} y_{\text{OH}} + \frac{3}{2} \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}}} y_{\text{H}} + \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{O}}} y_{\text{O}} + \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}}} y_{\text{CO}}.$$

Величина c выбрана таким образом, что скорость ее изменения определяется лишь тримолекулярными реакциями 17—20:

$$\frac{dc}{dt} = w_c = - \frac{2M_{\text{H}_2}}{\rho} (w_{17} + w_{18} + w_{19} + w_{20}). \quad (4)$$

Предварительно рассчитав w_c для различных фиксированных c , можно численно решить (4), а затем по $c(t)$ восстановить зависимость от времени температуры, концентраций различных компонентов и скорости образования окиси азота.

Сопоставление результатов, полученных с помощью рассматриваемых методов (см. рис. 1), дает удовлетворительное согласие. Аналогичная картина наблюдается в диапазоне $\alpha = 0,7 \div 1,3$. На рис. 2 представлены результаты расчета отношения максимальной скорости образования окиси азота $w_{\text{NO}}^{\text{max}}$ к значению той же величины в равновесных продуктах сгорания $w_{\text{NO}}^{\text{eq}}$.

Итак, в данной работе проведено сравнение двух методов расчета скорости образования NO из азота воздуха в неравновесных условиях. Показано, что они дают близкие результаты. Преимущество метода частичного равновесия состоит в том, что решается одно дифференциальное уравнение и можно проводить расчеты для горения сложных углеводородов с не изученным детально механизмом окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении.— М.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. Bowman C. T. 13-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1971.
3. Sarofim A. F., Pohl J. H. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1973.
4. Ay J. H., Sichel M. Comb. Flame, 1976, 26, 1, 1.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1978.
6. Захаров А. Ю., Турчанинов В. И.— Препринт ИПМ АН СССР.— М., 1977.
7. Kaskan W. E. Comb. Flame, 1958, 2, 3, 229.
8. Bulewicz E. M., James C. G., Sugden T. M. Proc. Royal Soc. London, 1956, A235, 1200.
9. Бурико Ю. Я. Канд. дис. М., 1982.
10. Fenimore C. P. 13-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1971.

Поступила в редакцию 27/VI 1986

О ВОЗМОЖНОСТИ СТАЦИОНАРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИФфуЗИОННО-ТЕПЛОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАМЕНИ

С. С. Минаев, Б. Е. Рогоза

(Новосибирск, Днепропетровск)

В последние годы достигнут существенный прогресс в нелинейном анализе устойчивости плоского пламени [1, 2]. В частности, на основе нелинейного эволюционного уравнения Курамото — Сивашинского (КС) обнаружен и численно смоделирован новый режим динамической стабилизации неустойчивого фронта горения, проявляющийся в спонтанной стохастизации ячеек [3]. Вместе с тем, в работе [4] отмечено, что уравнение КС обладает одним недостатком — оно не имеет стационарных решений.