

## О МЕХАНИЗМЕ ВЕДУЩЕГО ПРОЦЕССА ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ВОДОРОДА

В. К. Баев, В. И. Головичев,  
В. И. Димитров, Р. И. Солоухин, В. А. Ясаков  
(Новосибирск)

Кинетическая модель воспламенения водорода в воздухе может быть описана процессом, включающим 13 элементарных обратимых реакций (см. таблицу). Модель справедлива для начальных температур  $T^0 = 1000 \div 2000^\circ \text{K}$ , начальных давлений  $p^0 = 1 \div 20$  атм и коэффициентов избытка воздуха  $\alpha^0 = 1 \div 10$ . Константы скоростей реакций (1) — (8) взяты по [1], значения  $k_9 - k_{13}$  вычислены или приняты с учетом данных [2, 3].

Номер реакции	Реакция	$-\Delta H$ , ккал/ моль	$k$	$k'$
1	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	-17,0	$3 \cdot 10^{11} \exp(-17500/RT)$	$2,48 \cdot 10^{10} \exp(-1300/RT)$
2	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	+ 1,5	$3 \cdot 10^{11} \exp(-8000/RT)$	$1,30 \cdot 10^{11} \exp(-5000/RT)$
3	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	+15,5	$3 \cdot 10^{11} \exp(-6000/RT)$	$1,33 \cdot 10^{12} \exp(-22000/RT)$
4	$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	+17,0	$3 \cdot 10^{11} \exp(-6000/RT)$	$3,12 \cdot 10^{12} \exp(-25000/RT)$
5	$\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{M}$	-103,5	$1,85 \cdot 10^{14} T^{-1} \cdot \exp(-107500/RT)$	$10^{10}$
6	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	-119,0	$9,66 \cdot 10^{15} T^{-1} \cdot \exp(-123500/RT)$	$10^{11}$
7	$\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H} + \text{M}$	-102,0	$8 \cdot 10^{13} T^{-1} \cdot \exp(-103500/RT)$	$10^{10}$
8	$\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{M}$	-118,0	$5,8 \cdot 10^{13} T^{-1} \cdot \exp(-120500/RT)$	$6 \cdot 10^8$
9	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	-18,5	$2,72 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-58000/RT)$	$8,34 \cdot 10^7 \exp(20500/RT)$
10	$2\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	+50,5	$8,4 \cdot 10^8 \exp(5300/RT)$	$1,17 \cdot 10^{14} \exp(-45500/RT)$
11	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	+47	$3,71 \cdot 10^8 \exp(1870/RT)$	$2,4 \cdot 10^{12} \exp(-45500/RT)$
12	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-14,5	$2 \cdot 10^8 \exp(-24000/RT)$	$1,47 \cdot 10^9 \exp(-8000/RT)$
13	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	-25	$10^6 \exp(-27000/RT)$	$1,28 \cdot 10^{10} \exp(-1500/RT)$

Примечание. Размерность константы скорости реакции второго порядка — л/моль · с, реакции третьего порядка — л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> · с. Значение энтальпий и энергий активации приводятся со средней точностью  $\pm 2$  ккал/моль.

Ранее отмечалось [4], что реакция разветвления (1) является «узким» местом в кинетической цепи и определяет кинетику процесса в целом. Дополнительная возможность развязки «узкого» места учитывается реакцией (11), которая носит двойственный характер. В области низких температур она является реакцией обрыва, что означает конкуренцию обрыв — разветвление, а в области высоких температур — это реакция продолжения. Таким образом, здесь существует альтернатива: разветвление — продолжение, а малоактивный радикал  $\text{HO}_2$  по реакциям (12) и (13) генерирует новый активный центр. Тепловыделение процесса в основном определяется реакциями (1), (3), (4) и (11).

В зависимости от начальных условий процесс, представленный описанной выше моделью, может протекать как тепловой, как цепной раз-

ветвленный, как цепной неразветвленный и даже как нецепной [4]. Положим для общности, что процесс носит цепочно-тепловой характер. Для случая адиабатического горения представим уравнения теплового баланса и химической кинетики в виде [4]:

$$\frac{d(\Delta T)}{d\tau} \cong \frac{Q}{\rho c} k_{\text{пр}} \cdot Y_{iR} \cdot N_0 \cdot e^{-E_{\text{пр}}/RT}, \quad (\text{I})$$

$$\frac{dY_{iR}}{d\tau} \cong k_0 \cdot e^{-E_0/RT} \cdot N_0 + k_p \cdot e^{-E_p/RT} \cdot N_0 \cdot Y_{iR},$$

где  $Q$  — тепловой эффект стадий продолжения;  $\rho$  — плотность;  $c$  — теплоемкость;  $Y_{iR}$  — концентрация радикалов (весовые доли);  $N_0$  — концентрация исходных веществ (весовые доли);  $k_{\text{пр}}$ ,  $k_0$  и  $k_p$  — предэкспоненциальные множители в стадиях продолжения, зарождения и разветвления соответственно. Полагая, что на каждом шаге вычислений константы химических реакций остаются постоянными, и преобразуя систему в одно уравнение второго порядка, получим:

$$\frac{d^2(\Delta T)}{d\tau^2} = \frac{Q k_{\text{пр}} k_0 \cdot N_0^2}{c} \cdot e^{-(E_0 + E_{\text{пр}})/RT} \cdot \left( \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \right)^2 +$$

$$+ k_p \cdot N_0 \left( \frac{T_k - T}{T_k - T_0} \right) \cdot e^{-E_p/RT} \cdot \frac{d(\Delta T)}{d\tau} + \left[ \frac{d(\Delta T)}{d\tau} \right]^2 \cdot \left\{ \frac{E_{\text{пр}}}{RT^2} - \frac{1}{T_k - T} \right\}, \quad (\text{II})$$

где  $T_k$  — температура продуктов реакции, °К. В этом выражении первый член характеризует чисто тепловой вклад в ускорение процесса, а второй и третий связаны с разветвлением и продолжением цепей. Очевидно, что соотношение (II) может быть применено для классификации характера ведущего процесса в условиях адиабатического объемного горения водорода. Так, если  $A \gg B + C$  ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  — соответственно первый, второй и третий члены в правой части уравнений (II)), то процесс носит тепловой характер; если  $A > B + C$  — цепочно-тепловой; если  $A \sim B + C$  — процесс, оставаясь цепочно-тепловым, по характеру ближе к цепному, чем к тепловому; и, наконец, если  $A < B + C$  или  $A \ll B + C$ , то имеет место чисто цепной процесс. Последнее условие позволяет получить выражение для определения того момента времени, начиная с которого тепловыделение несущественно и процесс становится чисто цепным. Вводя условие  $A = 10^{-2} (B + C)$ , получаем в явном виде

$$\tau_{\text{ц}} = \frac{D}{N_0 \sum Y_{iR} \exp^{(-E_p/RT)}}, \quad (\text{III})$$

где постоянная  $D$  зависит от выбора  $E_{\text{пр}}$ ,  $Q$ ,  $k_p$  и ее величина примерно равна  $10^{-1}$ . Соотношение (III) использовалось в дальнейшем для оценки характера ведущего механизма процесса в неизотермических условиях.

Для получения значений текущих концентраций в переходном процессе было проведено численное интегрирование системы уравнений. Эта система состоит из уравнений закона действующих масс, записанных по каждому реагирующему компоненту, к которым присоединяются алгебраические соотношения, используемые для определения значений плотности, температуры, а также концентраций инертной компоненты ( $N_2$ ) и третьего тела. Концентрацию третьего тела можно приближенно считать равной сумме концентрации всех компонент.

Интегрируемая система уравнений имеет вид:

$$\frac{dY_i}{d\tau} = M_i \sum_{j=1}^k (v_{ij}' - v_{ij}) k_j \rho^{n_j} \cdot \prod_{i=1}^N \left( \frac{Y_i}{M_i} \right)^{v_{ij}'} \times$$

$$\times \left[ 1 - \rho^{\sum_{i=1}^N (v_{ij}'' - v_{ij}')} \cdot K_{p_j} \prod_{i=1}^N \left( \frac{Y_i}{M_i} \right)^{(v_{ij}'' - v_{ij}')} \right];$$

$$i = 1, \dots, 8;$$

$$Y = \sum y_i = \frac{p}{RT};$$

$$y_{N_2} = \rho \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}}; \quad H = \frac{1}{\rho} \sum M_i x_i y_i = \text{const},$$

причем интервал решения определяется константой скорости самой медленной стадии, а длина шага интегрирования — константой скорости самой быстрой реакции.

Поскольку система является «жесткой» на всем интервале, в котором ищется решение, и обычные численные методы малоэффективны, был разработан специальный алгоритм численного решения, использующий двухточечную аппроксимацию исходной системы неявной разностной схемой с выделением быстроменяющейся составляющей химических функций, которая учитывалась экспоненциальным членом. Более подробно метод решения задачи изложен в [5]. Начальные условия записывались в виде:

$$y_{H_2}^0 = \frac{p}{RT(1 + 2,38\alpha)};$$

$$y_{O_2}^0 = 0,5\alpha \cdot y_{H_2}^0; \quad y_{N_2}^0 = 1,83\alpha \cdot y_{H_2}^0;$$

$$y_{H_2O}^0 = y_{H_2O_2}^0 = y_{HO_2}^0 = y_{OH}^0 = 0;$$

$$y_H^0 = \sqrt{4 \cdot K_{p_{H_2}} \cdot y_{H_2}^0};$$

$$y_O^0 = \sqrt{4 \cdot K_{p_{O_2}} \cdot y_{O_2}^0};$$

$$p = p^0; \quad T = T^0; \quad \alpha = \alpha^0,$$

что соответствует физической постановке, предполагающей, что исходные реагенты до смешения находятся в равновесии; смешение происходит мгновенно без потери энтальпии и давления. Релаксационные явления не учитывались. Для выделения условной начальной стадии процесса, определяемой как период индукции, использовался критерий, согласно которому продолжительность периода индукции соответствует времени от начала процесса до момента достижения в системе максимальной концентрации радикала Н [6]. Соответственно, другой условный период реакции — характерное время выделения энергии — определялся как промежуток времени от конца периода индукции до достижения системой полного термодинамического равновесия. Общее время реакции, таким образом, есть

$$\tau_{CR} = \tau_i + \tau_R. \quad (\text{VI})$$

Практически расчет заканчивался тогда, когда не происходило изменений всех параметров реагирующей системы на 100 последовательных шагах интегрирования. Это означало, что система, реагирующая в неизотермических условиях, достигла положения термодинамического равновесия. Момент окончания периода индукции, как особая точка переходного процесса, является таковым лишь в физическом смысле. Его введение не вносит особенностей в численную процедуру.

Характерно, что абсолютное значение  $y_{H_{\max}}^0$  почти не зависит от начальной концентрации  $y_H^0$ , в то время как период индукции, определенный по этому критерию, резко зависит от  $y_H^0$ , составляя  $6,965 \cdot 10^{-6}$

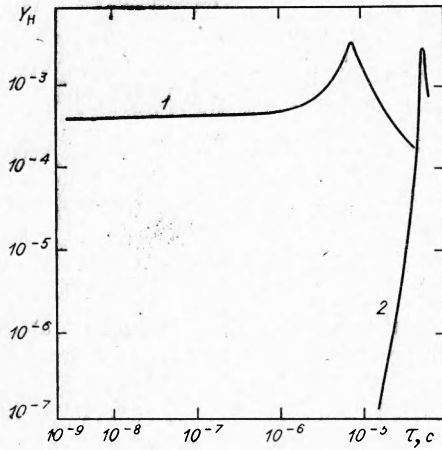


Рис. 1. Определение  $\tau_i$  по критерию  $[H]_{\max}$ .  
 1 —  $T^0 = 1060^\circ \text{K}$ ,  $p^0 = 1 \text{ атм}$ ,  $\alpha^0 = 1$ ,  $y_{\text{H}}^0 = 3,859 \cdot 10^{-4}$ ;  
 2 —  $T^0 = 1060^\circ \text{K}$ ,  $p^0 = 1 \text{ атм}$ ,  $\alpha^0 = 1$ ,  $y_{\text{H}}^0 = 3,399 \cdot 10^{-9}$ .

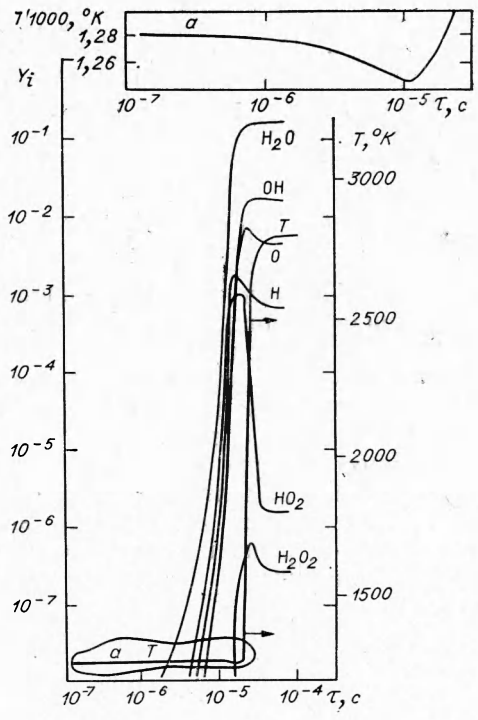


Рис. 2. Неизотермическое воспламенение системы ( $\text{H}_2 + \text{воздух}$ ).  
 Начальные условия:  $T^0 = 1280^\circ \text{K}$ ;  $p^0 = 1 \text{ атм}$ ;  $\alpha^0 = 1$ ;  
 $y_{\text{H}}^0 = 4,159 \cdot 10^{-9}$ ;  $y_{\text{O}}^0 = 7,172 \cdot 10^{-7}$ ;  $y_{\text{H}_2\text{O}}^0 =$   
 $= y_{\text{OH}}^0 = y_{\text{HO}_2}^0 = y_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 10^{-14}$ ;  $y_{\text{H}_2}^0 =$   
 $= 2,831 \cdot 10^{-2}$ ;  $y_{\text{O}_2}^0 = 2,265 \cdot 10^{-1}$ .

и  $5,847 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  соответственно для режимов 1 и 2 (рис. 1). (Здесь и далее значения концентраций даны в весовых долях.) Это обстоятельство является прямым доказательством того, что основные ограничения брутто-скорости процесса связаны именно с начальной стадией — периодом зарождения цепей. В процессе, который нормально развивается таким образом, что система приходит к воспламенению, это зарождение цепей имеет место на фоне очень своеобразного поведения температуры. На рис. 2—4 представлено поведение системы для разных начальных условий. Видно, что в первые моменты реакции имеет место падение температуры. Затем, после прохождения минимума температура начинает повышаться до своего равновесного значения. Величина минимума зависит от значения  $T^0$ , уменьшаясь с его ростом, однако не исчезает вплоть до  $T^0 \sim 2000^\circ \text{K}$ . Так, при  $T^0 = 1800^\circ \text{K}$   $\Delta T = 6^\circ$ ;

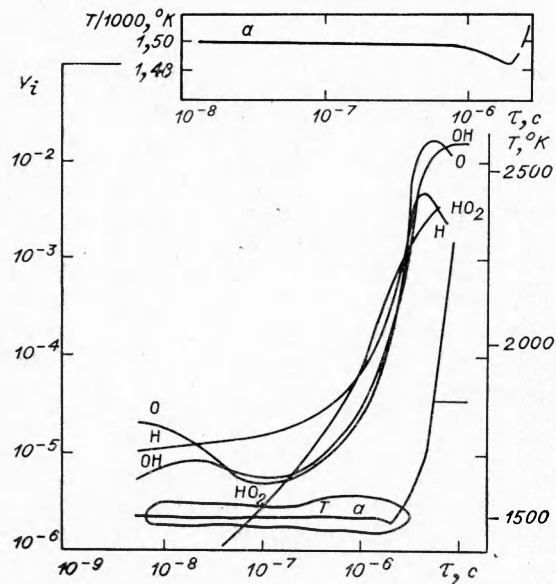


Рис. 3. Неизотермическое воспламенение системы ( $\text{H}_2 + \text{воздух}$ ).  
 Начальные условия:  $T^0 = 1500^\circ \text{K}$ ;  $p^0 = 1 \text{ атм}$ ;  $\alpha^0 = 1$ ;  $y_{\text{H}}^0 =$   
 $= 1,011 \cdot 10^{-5}$ ;  $y_{\text{O}}^0 = 2,63 \cdot 10^{-5}$ ;  $y_{\text{H}_2\text{O}}^0 = y_{\text{OH}}^0 = y_{\text{HO}_2}^0 =$   
 $= y_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 10^{-14}$ .

при  $T^0 = 1500^\circ \text{K}$   $\Delta T = 17^\circ$ ;  
 при  $T^0 = 1280^\circ \text{K}$   $\Delta T = 34^\circ$

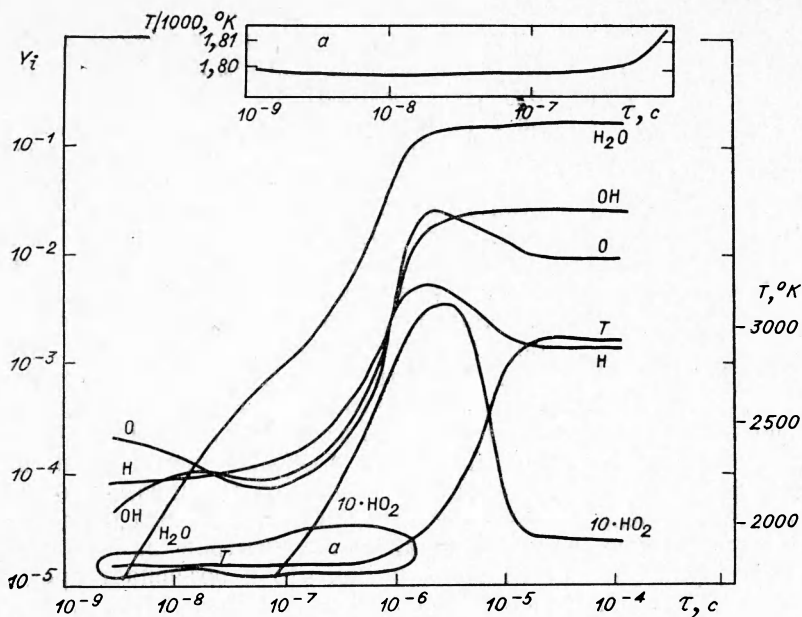


Рис. 4. Неизотермическое воспламенение системы ( $H_2$ +воздух).  
 Начальные условия:  $T^0=1802^\circ K$ ;  $p^0=1$  атм;  $\alpha^0=1$ ;  $y_H^0=7,767 \cdot 10^{-5}$ ;  $y_O^0=2,586 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $y_{H_2O}^0 = y_{OH}^0 = y_{HO_2}^0 = y_{H_2O_2}^0 = 10^{-14}$ .

и т. д. Существует нижнее критическое значение  $T^0$ , при котором после прохождения минимума температура не возрастает, а продолжает падать до достижения равновесного значения, определяемого иными условиями. Физически это означает, что система не воспламенилась. Типичное поведение системы в этом случае изображено на рис. 5, где видно, что и в таких режимах происходит рост концентраций активных центров — радикалов  $H$ ,  $O$  и  $OH$ , однако особенность этого роста состоит в том, что он имеет место на общем фоне падения температуры.

Само наличие температурного минимума подчеркивает условность выделения периода индукции как такого периода, в течение которого не происходит или почти не происходит изменения температуры системы. Если бы это было действительно так, то в этом случае систему (IV) можно было бы решать без уравнения энергии. Однако попытки таких расчетов привели к результатам, совершенно не аппроксимирующим никакой реальной эксперимент. Становится также очевидным неприменимость критерия продолжительности периода

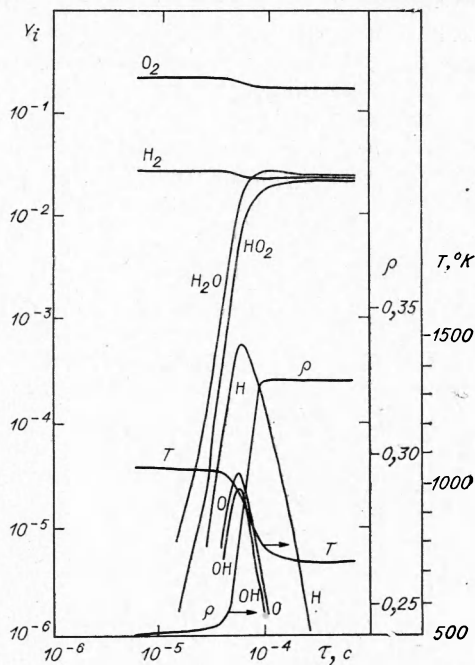


Рис. 5. Срыв процесса (невоспламенение) в случае малых значений фактора вырождения:  $F=2,5 \cdot 10^{-2}$ .  
 Начальные условия:  $T^0=1060^\circ K$ ;  $p^0=1$  атм;  $\alpha^0=1$ ;  
 $y_H^0 = 4,7 \cdot 10^{-9}$ ;  $y_O^0 = 7,12 \cdot 10^{-8}$ ;  $y_{H_2O}^0 = y_{OH}^0 =$   
 $= y_{HO_2}^0 = y_{H_2O_2}^0 = 10^{-14}$ .

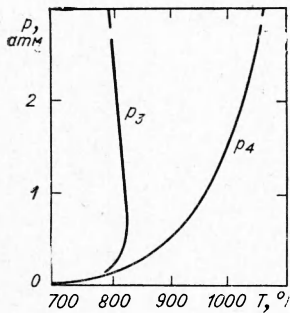


Рис. 6. Третий и четвертый пределы по [7].

индукции как времени от начала отсчета до момента повышения температуры системы на 5% ( $\Delta T/T^* = 0,05$ ), ибо неясно, что принимать за  $T^*: T^0$  или  $T_{\text{мин}}$ . Срывные режимы (отсутствие воспламенения) имеют место при  $T^0 \approx 950^\circ \text{K}$ . Это обстоятельство не должно вызывать удивление. Согласно [7], срыв может быть объяснен явлением предела, так как за ним меняется механизм реакции (рис. 6). В [7] показано, что в области над третьим пределом имеется своеобразный четвертый предел, разграничивающий область разветвленной цепочно-тепловой реакции (область правее кривой  $p_4$ ) и неразветвленной цепной реакции (область между  $p_4$  и  $p_3$ ). Если в реагирующей системе температура уменьшается и ее значение становится меньше  $T_{\text{пр}}$ , то физически это означает, что тепловой механизм должен сразу же смениться цепным неразветвленным, минуя развитый цепочно-тепловой. В этом случае релаксация активных центров за температурой становится выраженной еще более резко, что и объясняет предельный срыв. Качественно общая картина срыва в зависимости от значений  $T_0$  изображена на рис. 7.

Для выявления стадии процесса, ответственной за срыв, были проведены расчеты по укороченным кинетическим моделям (первые 8 и первые 9 реакций), что фактически совпадает с известными моделями А. Ферри [1] и И. Никколса [8]. В этих расчетах начальные условия задавались в предположении отсутствия диссоциации исходных молекулярных составляющих  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ . Практически, однако, из соображений машинного счета, начальные концентрации  $y_{\text{H}}^0$ ,  $y_{\text{O}}^0$ ,  $y_{\text{OH}}^0$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}}^0$  принимались не в точности равными нулю, а задавались равными  $10^{-14}$ . Расчеты не привели к срыву вплоть до значений  $T^0 \sim 800^\circ \text{K}$  и не выявили температурного минимума. Разница в поведении системы в этих расчетных случаях и в случае полной кинетической схемы (13 реакций) несомненно объясняется разным заданием начальных условий и отсутствием в укороченных моделях стадий (10)–(13), а особенно очень важной реакции (11).

Влияние параметра  $F = \frac{k_1}{k_{11} \cdot Y}$ , определяемого как фактор вырождения, отмечалось многими исследователями и ранее (см., например, [9]),

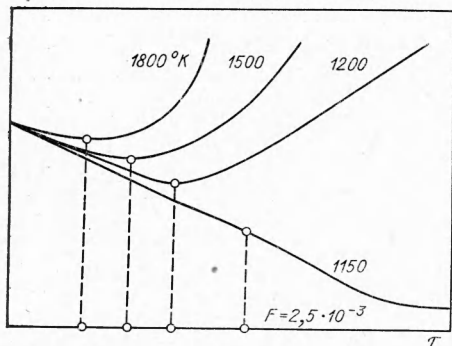


Рис. 7. Качественная картина срыва.

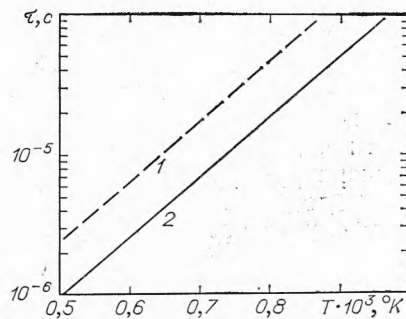


Рис. 8. Влияние фактора вырождения  $F$  на период индукции ( $F$  изменяется вариацией  $k_1$ ).

$$1 - F = 2,5 \cdot 10^{-2}, k_1 = 3 \cdot 10^{10} \exp(-17500/RT), \tau_i = 7,94 \cdot 10^{-8} \exp(10000/T); 2 - F = 2,5 \cdot 10^{-1}, k_1 = 10^{11} \exp(-17500/RT), \tau_i = 6,24 \cdot 10^{-9} \exp(10000/T).$$

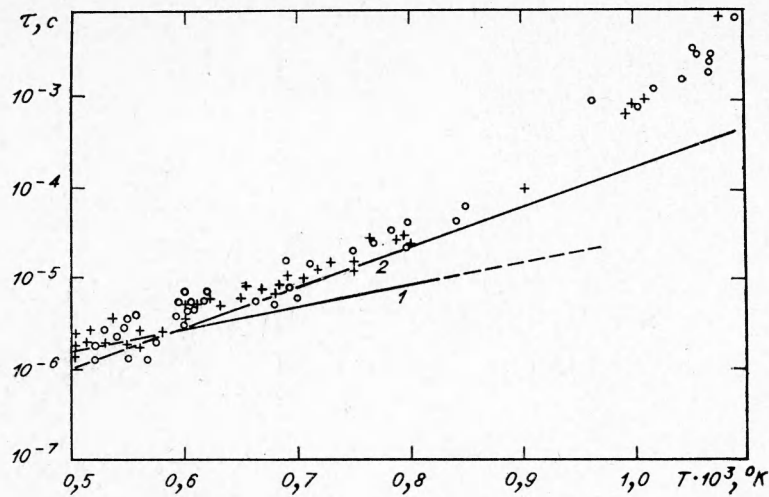


Рис. 9. Влияние фактора вырождения  $F$  на период индукции ( $F$  изменяется вариацией  $k_{11}$ ).

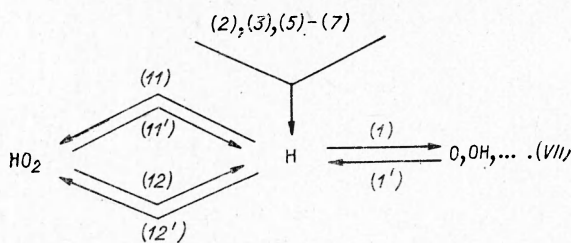
1 —  $F = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{11} = 3,71 \cdot 10^9 \exp(1870/RT)$ ,  $\tau_i = 6,1 \cdot 10^{-8} \exp(6320/T)$ ; 2 —  $F = 2,5 \cdot 10^{-1}$ ,  $k_{11} = 3,71 \cdot 10^8 \exp(1870/RT)$ ,  $\tau_i = 6,24 \cdot 10^{-9} \exp(10\,000/T)$ .  
Эксперимент: + — [10]; o — [11].

однако не было попыток детально проследить влияние этого фактора на течение неизотермического процесса. В самом деле, оценки  $k_1 \gg k_{11} \cdot Y$  и  $k_1 \ll k_{11} \cdot Y$  носят чисто качественный характер и первая из них означает, что процесс имеет разветвленный цепной характер, а вторая — цепочно-тепловой.

Для выяснения роли фактора вырождения были проведены расчеты, в которых варьировались величины  $k_1$ ,  $k_{11}$  и значение самого фактора. На рис. 8 представлены результаты расчета при изменении  $k_1$ , на рис. 9 — при изменении  $k_{11}$ , причем эти результаты получены при постоянном  $F = 2,5 \cdot 10^{-2}$ . Важнейшим результатом, вытекающим из анализа представленных данных, является то обстоятельство, что нет связи между изменением значений констант обеих реакций и характером протекания процесса. Изменение  $k_1$  ведет к прямой зависимости  $\tau_i = f(k_1)$  (период индукции однозначно сокращается при увеличении  $k_1$ ), и, таким образом, вариация  $k_1$  фактически означает изменение предэкспонента в аппроксимационном выражении для брутто-скорости процесса, записанного в традиционном виде  $A \cdot e^{-E/RT}$ . Вариация же  $k_{11}$  ведет к неоднозначной зависимости брутто-скорости процесса и времени  $\tau_i$ : в области высоких начальных температур время индукции сокращается с увеличением  $k_{11}$ , а в области низких начальных температур увеличивается. Это означает изменение в аппроксимационном выражении не предэкспоненты, а значения фиктивной энергии активации. Кроме того, увеличение  $k_{11}$  на порядок ведет к сокращению нижнего срывного значения  $T^0$  примерно до  $1200^\circ \text{K}$  (начало пунктирной линии на зависимости 1 рис. 9). Поскольку реальные смеси водорода с воздухом воспламеняются вплоть до  $\sim 950^\circ \text{K}$  (по четвертому пределу), то оценку фактора вырождения следует пересмотреть. Его можно использовать в виде

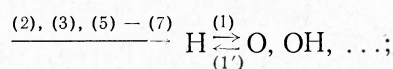
$$F = \frac{k_1}{k_{11} \cdot Y} \approx 10^{-1}.$$

В самом деле, в последовательности реакций

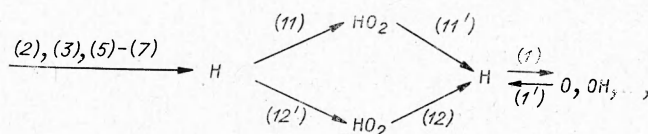


в решающей стадии ценного процесса — периоде зарождения цепей — имеет место следующая альтернатива:

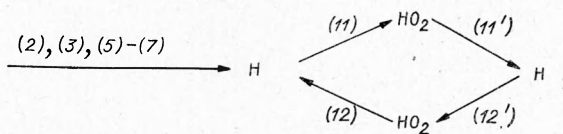
а) прямая цепь:



б) не прямая цепь:



в) оборотный цикл



причем суммарные скорости процессов а) и б) являются полезными в смысле развития цепи, конкурируя с суммарной скоростью процесса в оборотном цикле. В последовательности (VII) между константами скоростей элементарных стадий существует качественная связь вида:  $k_{11} > k_1 > k_{12} > k_5$ . Если бы эта связь оставалась справедливой и для значений самих скоростей реакций, то физически это означало бы уход из сферы «полезной» реакции большинства радикалов Н в оборотный цикл и создание, таким образом, наиболее тяжелых условий для развития процесса в целом.

Количественные расчеты показали, что во всем диапазоне анализируемых параметров скорость реакции  $\omega_5$  является наиболее медленной стадией и в этом смысле реакции зарождения по-прежнему являются основным ограничением в развитии цепного процесса в целом. Что касается рассчитанных значений  $\omega_1$ ,  $\omega_{11}$  и  $\omega_{12}$ , то их соотношение в ходе реакции сильно меняется, причем, как правило, в начальные моменты  $\omega_{11} \gg \omega_{12} > \omega_1$ . Ускорение реакции (I) приводит к тому, что связь приобретает вид  $\omega_{11} > \omega_{12} \sim \omega_1$  и далее  $\omega_{11} > \omega_1 > \omega_{12}$ . Наконец, в завершающей стадии процесса соотношение скоростей имеет вид  $\omega_{11} \sim \omega_1 \gg \omega_{12}$ . Кинетически это означает, что в период зарождения цепей помимо обычных ограничений по зарождению активных центров имеется и второе, более тонкое ограничение, связанное с наличием оборотного цикла, роль и значение которого по мере развития процесса существенно ослабляются, а продолжения по прямой и непрямым цепям становятся кинетически равноценными. Поэтому требуемый уровень значений  $F \approx 10^{-1}$  не является величиной абсолютной, а зависит от выбора значений не только  $k_1$  и  $k_{11}$ , но и  $k_5$ ,  $k_6$ ,  $k_7$ ,  $k_{13}$  и особенно  $k_{12}$ , так как реакция (12) играет роль отрицательной обратной связи и регенерирует

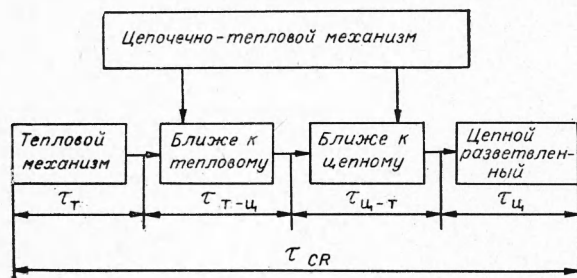


радикал Н, направляя его либо в оборотный цикл, либо на продолжение процесса, т. е. в реакцию (1). При отсутствии реакции (12) (и, разумеется, (11')) реакция (11) в любых условиях являлась бы реакцией обрыва. При наличии же реакции (12) реакция (11), напротив, не является обрывной ни при каких условиях, так как продолжения по а) и б) не конкурируют между собой с точки зрения развития процесса в целом.

Возможность «запирания» процесса по накоплению  $\text{HO}_2$  в оборотном цикле можно реализовать в машинном эксперименте, если увеличить значение  $k_{11}$ , сохранив неизменными значения  $k_1$  и  $k_{12}$ . В этом случае значения  $y_{\text{HO}_2, \text{max}}$  достигают уровня  $\sim 10^{-1}$  и значительно превосходят концентрации всех промежуточных продуктов (с этой точки зрения значение  $k_{11}$ , принятое в [12], следует считать завышенным). И, напротив, уменьшение  $k_{12}$  в 10 раз (при сохранении значения  $k_{11}$ ) требует увеличения  $F$  в  $5 \div 6$  раз, т. е. до уровня значений  $\sim (4-8) \cdot 10^{-1}$ .

Дальнейший феноменологический анализ в этом направлении затруднен, т. е. разброс данных по значениям  $k_i$  настолько велик, что не представляется возможным сделать более строгие выводы. Можно лишь отметить, что в целом двойственность оборотного цикла состоит в том, что он «выгоден» в тепловом отношении в начале процесса (сильно экзотермичен) и «невыгоден» в конце, в то время как в кинетическом смысле (генерация активного центра), он, наоборот, «невыгоден» в начале процесса и «выгоден» в конце.

Это подтверждает и численный анализ уравнения (II). Из анализа следует, что в начальные моменты процесса первый член всегда много больше второго и третьего. По мере развития процесса, однако, соотношение меняется, приобретая вначале вид  $A \approx (B+C)$ , а затем  $A < B+C$  и  $A \ll B+C$ . Физически это означает последовательную смену ведущего механизма процесса по условной схеме



В самые начальные моменты процесса ведущий механизм носит чисто тепловой характер, а скорость роста числа активных центров несколько отстает от скорости изменения температуры и, таким образом, имеет место своеобразная «релаксация» активных центров, концентрация которых следует за температурой с задержкой, величина которой определяется соотношением скоростей процесса по прямой и обратной цепям, с одной стороны, и в оборотном цикле — с другой. Срыв процесса (невоспламенение) будет достигаться тогда, когда это отставание будет достаточно большим. Физический смысл фактора вырождения  $F$  состоит в том, что он, устанавливая связь между скоростями процессов по а), б) и в), является количественной мерой величины релаксации.

Интересно оценить относительное время, в течение которого происходит смена механизма. Вводя безразмерные

$$\theta_T = \tau_T / \tau_{CR}; \theta_{T-ц} = \tau_{T-ц} / \tau_{CR}; \theta_{ц-T} = \tau_{ц-T} / \tau_{CR}; \theta_ц = \tau_ц / \tau_{CR},$$

получаем, что их значения находятся в пределах  $\theta_T \approx 0,01 \div 0,05$ ;  $\theta_{T-ц} \approx 0,05 \div 0,40$ ;  $\theta_{ц-T} \approx 0,40-0,50$ ;  $\theta_ц \approx 0,05-0,15$ .

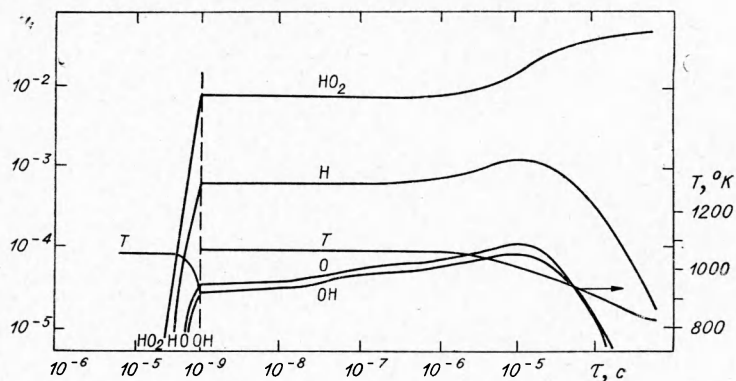


Рис. 10. Стимулирование реакции повышением температуры.

Начальные условия:  $T^0 = 1060^\circ \text{K}$ ,  $p^0 = 1 \text{ атм}$ ,  $\alpha^0 = 1$ ,  $y_{\text{H}}^0 = 4,699 \cdot 10^{-9}$ ,  $y_{\text{O}}^0 = 7,123 \cdot 10^{-8}$ ;  $y_{\text{H}_2\text{O}}^0 = y_{\text{OH}}^0 = y_{\text{HO}_2}^0 = y_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 10^{-14}$ ;  $F = 2,5 \cdot 10^{-2}$ . Момент вмешательства  $\tau = 6,120 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  (вертикальная штриховая линия); начиная с этого момента — новый отсчет времени. Параметры системы в этот момент:  $y_{\text{H}} = 6,114 \cdot 10^{-4}$ ,  $y_{\text{O}} = 3,048 \cdot 10^{-5}$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 1,988 \cdot 10^{-2}$ ,  $y_{\text{OH}} = 2,075 \cdot 10^{-5}$ ,  $y_{\text{HO}_2} = 7,939 \cdot 10^{-3}$ ;  $y_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,289 \cdot 10^{-7}$ ,  $y_{\text{O}_2} = 2,009 \cdot 10^{-1}$ ,  $y_{\text{H}_2} = 2,533 \cdot 10^{-2}$ ; подогрев  $\Delta T = 152^\circ \text{K}$ . Нет воспламенения.

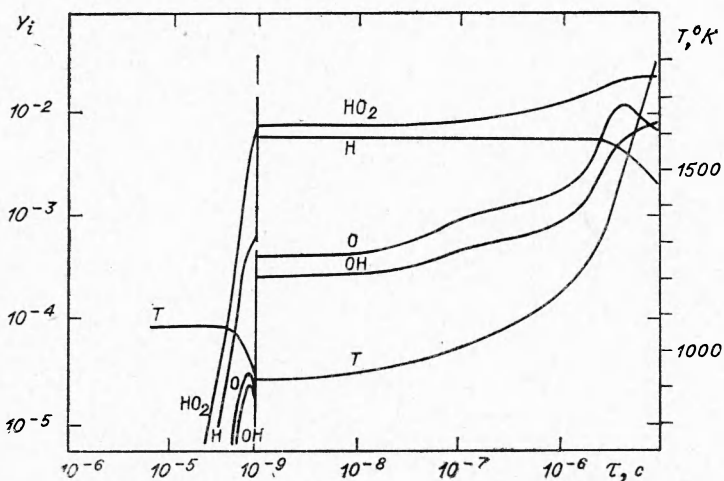


Рис. 11. Стимулирование процесса увеличением концентрации промежуточных активных центров. Начальные и промежуточные состояния системы в момент  $\tau = 6,12 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ , как на рис. 10. В этот момент задаются значения:  $y_{\text{H}} = 6,144 \cdot 10^{-3}$ ;  $y_{\text{O}} = 3,048 \cdot 10^{-4}$ ;  $y_{\text{OH}} = 2,075 \cdot 10^{-4}$ . Система воспламеняется.

Таким образом, критической фазой процесса, определяющей, произойдет ли в дальнейшем воспламенение или система не воспламенится, является момент смены ведущего механизма в районе температурного минимума, а критическим условием является требование минимизации релаксации активных центров. Поскольку именно релаксация ответственна за возможный срыв процесса, были предприняты попытки «воспламенить» смесь в машинном эксперименте путем искусственного вмешательства в критический момент в нормальное течение процесса. Это вмешательство осуществлялось следующими способами.

1. Повышение температуры смеси на величину, компенсирующую теплотери системы, связанные с диссоциацией исходных молекулярных компонент.

2. Увеличение числа активных центров до значений, соответствующих их неравновесным концентрациям в момент воспламенения (конец периода индукции).

3. Увеличение значения фактора вырождения (практически изменялась константа  $k_{11}$ ).

Ожидалось, что поскольку небольшое повышение температуры не изменяет существенно конкуренции между скоростями процессов в оборотном цикле, с одной стороны, и в прямой и обратной цепях — с другой, то первый способ не должен привести к воспламенению. Второй и третий способы, как улучшающие конъюнктуру в пользу продолжений а) и б), должны были воспламенить систему.

Результаты машинных экспериментов представлены на рис. 10—12 и подтверждают предложенное объяснение — в первом случае (рис. 10), несмотря на значительный «подогрев», система не воспламенилась; второй и третий способы вмешательства оказались более эффективными и система воспламенилась (рис. 11 и 12 соответственно).

Подводя итог, можно сказать, что

а) в диапазоне исследуемых параметров механизм воспламенения водорода в смесях с воздухом носит в основном цепочно-тепловой характер, причем по мере развития неравновесного процесса происходит последовательная смена механизма, ведущего процесс, от чисто теплового до чисто разветвленного цепного;

б) срыв режима при низких начальных параметрах (отсутствие воспламенения) имеет место в момент смены механизма, ведущего процесс, и объясняется релаксационным отставанием зарождения цепей;

в) для удовлетворительной аппроксимации реального процесса воспламенения в кинетической модели необходимо учитывать реакцию (11), а константы скоростей химических реакций должны быть выбраны таким образом, чтобы к моменту завершения периода индукции обеспечить значение фактора вырождения  $F \sim 10^{-1}$ .

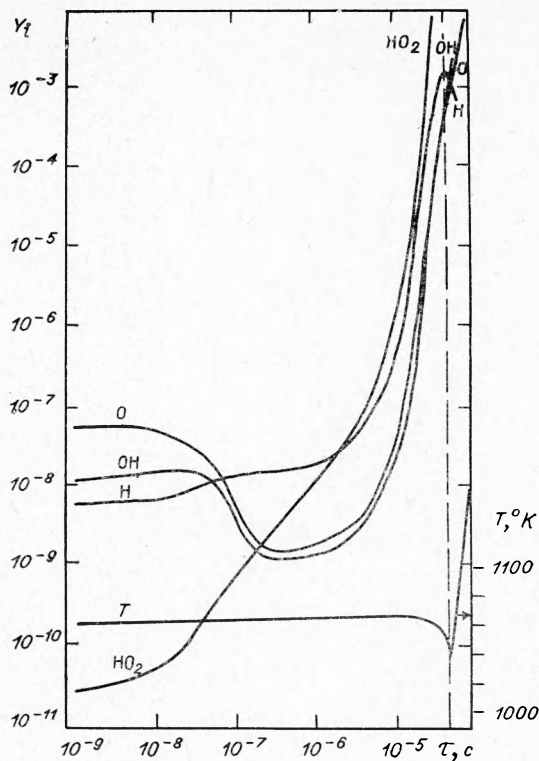


Рис. 12. Стимулирование процесса увеличением фактора вырождения. Начальные и промежуточные состояния — см. рис. 10. В момент  $\tau = 6,12 \cdot 10^{-5}$  с значение  $F$  принимается равным  $2,5 \cdot 10^{-1}$  (уменьшается в 10 раз значение  $k_{11}$ ). Система воспламеняется.

Поступила в редакцию  
3/IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ferri. J. of the Royal Aeronautical Society, September 1964, 68, 645, 575.
2. С. М. Гилинский, В. П. Шкадова, Г. С. Новикова. Отчет Института механики МГУ, № 987, 1969.

3. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозафазных реакций. М., «Наука», 1970.
4. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
5. В. И. Головичев, В. И. Димитров. ФГВ, 1972, 8, 1, с. 129.
6. I. N. Momtchiloff, E. D. Taback, R. G. Buswell. IX-th Symp. (Intern). on Combustion. New York, Pergamon Press, 1963, 220.
7. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1964, 154, 6, с. 1425.
8. И. А. Никколс, Т. С. Адамсон (мл.), Р. В. Моррисон. Ракетная техника и космонавтика, 1963, 10, с. 15.
9. R. Duff. J. Chem. Phys., 1958, 28, 6, 1193—1197.
10. В. Р. Mullins. NATO AGARD, AG 5/P2, 1952.
11. Р. В. Пэтч. Ракетная техника и космонавтика, 1961, 31, 1, с. 54—60.
12. O. Brevig, F. Sharokhi. AIAA Paper № 71—5, Publication of the American Institute of Aeronautics & Astronautics, New York, 1971.

УДК 536.46+662.217.7

## О ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ КАПЛИ ТОПЛИВА

Д. А. Ваганов

(Москва)

В работе на примере квазистационарного горения капли топлива рассмотрен диффузионный режим горения. Установлено, что предположения, лежащие в основе классической диффузионной теории, предложенной впервые Г. А. Варшавским [1], в частности, предположение о бесконечности скорости реакции, могут быть заменены на значительно менее жесткие. При этом в отличие от классической диффузионной теории не накладываются ограничения на степень сложности механизма протекающих химических реакций и показано, что не существует однозначной связи между составом продуктов сгорания и расходом реагентов, с одной стороны, и величиной скорости горения (испарения). Полученные результаты позволяют определить скорость горения и в ряде таких случаев, к которым классическая диффузионная теория не применима.

**Постановка задачи.** Рассмотрим газозафазное горение одиночной сферической капли летучего горючего, помещенной в бесконечную неподвижную атмосферу окислителя. В системе протекают  $M$  химических реакций, которым соответствуют символические уравнения

$$\sum_i \nu_i^k A_i = 0, \quad k = 1, \dots, M, \quad (1)$$

где  $A_i$  — химический символ  $i$ -го компонента;  $\nu_i^k$  — его стехиометрический коэффициент в уравнении  $k$ -й реакции ( $\nu_i^k > 0$  для исходных реагентов и  $\nu_i^k < 0$  для продуктов реакции); если не оговорено противное, индекс  $i$  распространяется на все компоненты.

Будем считать, что процессы в газовой фазе квазистационарны, а влиянием естественной конвекции и передачей энергии излучением можно пренебречь. Тогда система обладает сферической симметрией, и из законов сохранения следует

$$m = \sum_i I_i = \text{const}, \quad (2)$$

$$\sum_i H_i(T) I_i - \lambda r^2 \frac{dT}{dr} = \text{const} = q, \quad (3)$$