

3. Лукачев С. В., Матвеев С. Г., Урывский А. Ф. и др. Экспериментальное исследование процесса образования бенз(а)пирена при горении богатых предварительно подготовленных пропановоздушных смесей.— Деп. в ВИНТИ 5.06.89, № 3665—В89.
4. Ахмедов Р. Б., Цирульников Л. М. Технология сжигания горючих газов и жидких топлив.— Л.: Недра, 1984.
5. Кныш Ю. А., Горбатко А. А., Ивлиев А. В. и др. // Изв. вузов. Авиационная техника.— 1989, № 4.— С. 44.

г. Куйбышев

Поступила в редакцию 2/III 1990

УДК 536.46

В. Н. Вилюнов, В. К. Рябинин

ОСЦИЛЛЯЦИИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

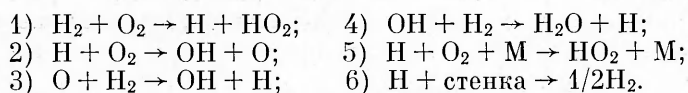
Исследованы вопросы существования осцилляционного окисления водорода в газофазном реакторе с перемешиванием в условиях цепного воспламенения. Рассмотрены качественные сценарии развития высоко- и низкочастотных осцилляций в областях первого и второго пределов воспламенения, проведено их сравнение с результатами численных расчетов и данными эксперимента. Показано, что решающую роль в процессе развития колебаний играет концентрация молекулярного кислорода.

Понимание механизмов осцилляционного окисления водорода в проточных реакторах при низких давлениях [4—7] принципиально важно и для исследования нестационарных режимов горения других газов, для которых окисление H_2 является составной частью. Предлагаемая работа посвящена качественному и численному анализу причин возникновения колебательного горения H_2 в реакторе идеального смешения с использованием неизотермического подхода, отличающегося от принятого в работах [3—7].

Качественный анализ

Рассматривается проточный реактор идеального смешения, в котором протекает реакция окисления H_2 ; при этом массо- и теплообмен газа с внешней средой характеризуется соответственно временами пребывания $\tau_n = \rho V / \dot{m}$ и тепловой релаксации $\tau_q = \rho c_p V / (\alpha S + \dot{m} c_p)$, где ρ , c_p — плотность и теплоемкость газовой смеси; \dot{m} — массовый расход газа через реактор; V , S — объем и площадь стенки реактора; α — коэффициент теплоотдачи. Как известно, при низких давлениях непостоянство химических свойств стенки [8] или ее каталитическая активность [9] сами по себе могут приводить к осцилляционному горению достаточно сложного характера. Исключая из рассмотрения подобные эффекты, будем считать, что стенка не обладает каталитической активностью и не меняет своих свойств в ходе процесса.

Простейшая схема окисления H_2 при низких давлениях имеет вид [10—12]:



Данная схема модельная, поскольку в нее не включены сильно усложняющие анализ реакции квадратичного взаимодействия активных центров (в частности, реакции квадратичного обрыва цепей) [11—15], но она вполне приемлема для качественного анализа условий возникновения осцилляций [3—7]. Полная кинетика окисления H_2 используется при численном анализе во второй части работы. С учетом проточности

реактора условие цепного воспламенения имеет для модельной схемы вид [3—7, 11, 12, 15]

$$\varphi = 2K_2[O_2] - K_6 - K_5[O_2][M]F - K_f > 0, \quad (1)$$

где K_i — константа скорости i -й реакции; $[A]$ — мольная концентрация вещества A ; $K_f = 1/\tau_n$ — коэффициент скорости уноса активных центров в процессе массообмена; F — поправочный коэффициент, учитывающий снижение эффективности объемного обрыва цепей вследствие неучтенных реакций с участием HO_2 [12, 15], что особенно сказывается при глубоких степенях выгорания [16]. В [6, 7] показано, что особое место в существовании колебаний на втором пределе имеет неодинаковая эффективность объемного обрыва цепей в реакции 5 на молекулах разных веществ, из чего следует

$$K_5[M] = K_5^{H_2}([H_2] + 0,4[O_2] + 6,4[H_2O]), \quad (2)$$

$K_5^{H_2}$ — константа скорости реакции 5 при $M = H_2$.

Из (1) видно, что особую роль в развитии процесса воспламенения играет концентрация O_2 . Подставляя (2) в (1), при $\varphi = 0$ получаем для критической концентрации $[O_2]_{кр}$

$$[O_2]_{кр}^2 - 2 \left(\frac{K_2}{0,4FK_5^{H_2}} - 1,25[H_2] - 8[H_2O] \right) [O_2]_{кр} + \frac{K_6 + K_f}{0,4FK_5^{H_2}} = 0, \quad (3)$$

откуда определяются верхний $[O_2]_{кр}^B$ и нижний $[O_2]_{кр}^H$ пределы критической концентрации:

$$[O_2]_{кр}^B = Z_1 + \sqrt{Z_1^2 - Z_2}, \quad (4a)$$

$$[O_2]_{кр}^H = Z_1 - \sqrt{Z_1^2 - Z_2}, \quad (4б)$$

$$Z_1 = 2,5 \frac{K_2}{FK_5^{H_2}} - 1,25[H_2] - 8[H_2O]; \quad Z_2 = 2,5 \frac{K_6 + K_f}{FK_5^{H_2}}.$$

Зависимости (4) описывают полуостров концентрации O_2 , внутри которого лежит область воспламенения; сопоставляя его положение с поведением фазовой траектории исследуемого процесса, можно сделать некоторые выводы о характере горения.

На первом пределе воспламенения при давлениях ниже 5 Торр (640 Па) преобладает гетерогенный обрыв цепей и реакцией 5 в (1) можно пренебречь, вследствие чего уравнение (3) становится линейным и дает:

$$[O_2]_{кр}^H \simeq \frac{K_6 + K_f}{2K_2}. \quad (5)$$

Решения (4б) и (5) близки по величине и расходятся только в области мыса полуострова $[O_2]_{кр}$, определяемого условием $Z_1^2 = Z_2$.

Для анализа динамики реактора сопоставим поведение границы $[O_2]_{кр}^H$ и проекции фазовой траектории исследуемого процесса на плоскость $(O_2 - T)$. Для качественных оценок достаточно использовать приближение фазовой траектории на этапе тепловой релаксации и освежения смеси. Полагая, что после выгорания исходных реагентов вне области воспламенения химические процессы практически не идут, восстановление смеси можно описать уравнениями:

$$\frac{d[O_2]}{dt} \sim \frac{[O_2]_0 - [O_2]}{\tau_n}, \quad \frac{dT}{dt} \simeq \frac{T_0 - T}{\tau_q}, \quad (6)$$

откуда после интегрирования и исключения времени получаем приближение для фазовой траектории

$$[O_2]_{\phi} \simeq [O_2]_0 - ([O_2]_0 - [O_2]_f) \left(\frac{T_0 - T}{T_0 - T_f} \right)^{\xi}, \quad (7)$$

где $\xi = \tau_q/\tau_n$; $[O_2]_0$, T_0 — концентрация и температура, которые установились бы в реакторе при отсутствии химических реакций; $[O_2]_f$, T_f — концентрация и температура газа после выгорания реагентов; t — время.

Возможные варианты взаиморасположения кривых $[O_2]_{кр}^H$ и $[O_2]_{\phi}$ представлены на рис. 1. Физически бессмысленные участки кривой $[O_2]_{\phi}$ в области воспламенения обозначены штрихом. Если вся кривая $[O_2]_{\phi}$ (линия 1) лежит в области воспламенения, то в этом случае горение

будет стабильным; если вне области воспламенения (5), то воспламенения не происходит и процесс протекает без горения. Для возникновения осцилляций необходимо чередование режимов погасания ($[O_2]_{\phi} < [O_2]_{кр}^H$) и воспламенения ($[O_2]_{\phi} > [O_2]_{кр}^H$), что требует пересечения соответствующих кривых (2—4). Кривизна фазовой траектории определяется величиной параметра ξ . При относительно низких уровнях теплообмена ($\xi \sim 1$) фазовая траектория входит в область воспламенения в точке A на линии 2 при $T \sim T_f$, $[O_2] \sim [O_2]_f$ и в реакторе устанавливается стабильное высокотемпературное горение. С ростом теплообмена ξ уменьшается, а точка пересечения смещается влево, критическая концентрация растет и при некоторых $\xi \geq \xi_0^*$ воспламенение имеет вид слабой вспышки с последующим возвратом в область погасания. Так могут развиваться автоколебания малой амплитуды с периодом $\tau_n > \tau_n$. При больших уровнях теплообмена ($\xi \ll 1$) пересечение кривых происходит при $T \sim T_0$ и $[O_2] \sim [O_2]_0$ в точке C на линии 4; вспышка имеет большую амплитуду, а в реакторе устанавливаются низкочастотные колебания с периодом $\tau_n > \tau_n$.

Анализ зависимостей (4б) или (5) и (7) показывает, что в некотором диапазоне $\xi_1^* \geq \xi \geq \xi_2^*$ кривые $[O_2]_{\phi}$ и $[O_2]_{кр}^H$ могут иметь три точки пересечения (рис. 1, 3). Точки C' и B рождаются при $\xi = \xi_1^*$ касанием кривых $[O_2]_{\phi}$ и $[O_2]_{кр}^H$ левее точки A; при дальнейшем падении ξ они расходятся: точки B и A' движутся навстречу друг другу и при $\xi = \xi_2^*$ сливаются и исчезают. При $\xi \approx \xi_2^*$ пересечение в точках A' и B происходит под очень острыми углами, что делает положение этих точек очень чувствительным к малым возмущениям фазовой траектории, вследствие чего колебания в окрестности $\xi = \xi_2^*$ могут иметь нерегулярный характер из-за дрейфа точки A'. Так как выше точки A' начинается период индукции, а при некоторых флуктуациях траектории точек A' и B сильно сближаются или даже сливаются и исчезают, как следствие возможно «проскакивание» фазовой траектории в область погасания левее точки B с последующим воспламенением в точке C' по сценарию колебаний большой амплитуды; так может возникать режим с чередованием типов колебаний. Оценки параметров ξ_1^* и ξ_2^* могут быть получены из условий касания фазовой траектории (7) и кривой, рассчитываемой по (4б), (5).

На базе рассмотренного сценария можно дать оценку влияния параметров реактора на характер горения:

- а) рост T_0 позволяет плавно переходить от кривой типа 5 на рис. 1 к кривой 1, минуя режимы 4 и 2. При малых ξ переход от 4 к 2 происходит непрерывно; режим 3 с тремя точками пересечения может наблюдаться только при определенном сочетании значений ξ и T_0 , когда кривизна $[O_2]_{кр}^H$ и $[O_2]_{\phi}$ близка;
- б) повышение активности гетерогенной реакции (как правило, $K_6 \gg K_f$)

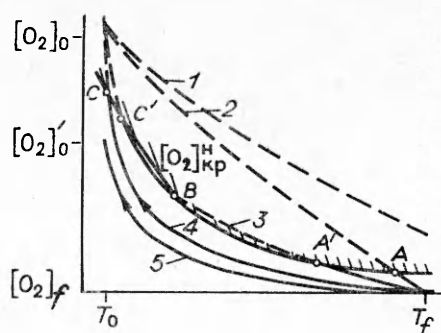


Рис. 1.

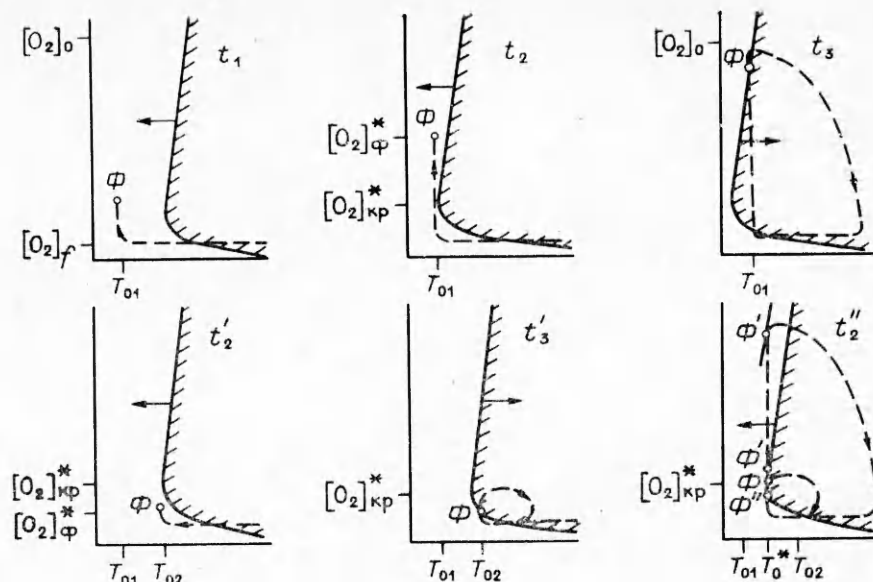


Рис. 2.

в соответствии с (5) повышает $[O_2]_{кр}^H$ и дает переход от режима 1 (см. рис. 1) к режиму 5, минуя 2 и 4. Возможность существования режима 3 определяется, как и в предыдущем случае;

в) избыток O_2 на входе повышает $[O_2]_{кр}^H$ и приводит к стабилизации горения в реакторе, а избыток H_2 , напротив, понижает $[O_2]_{кр}^H$ и создает условия для развития малых колебаний при небольших теплоотодах.

На втором пределе воспламенения при $p > 5$ Торр преобладает объемный обрыв цепей и для анализа характера горения необходимо использовать (4). Вследствие зависимости (2) положение полуострова $[O_2]_{кр}$ не является фиксированным, а смещается по мере изменения состава реагирующей смеси. Из (4) определяются два крайних положения полуострова на плоскости $(O_2 - T)$: левое для чистой смеси O_2 и H_2 и правое для максимальной глубины выгорания.

Имеющиеся экспериментальные данные [3—7] свидетельствуют о том, что при $p > 10$ Торр (1,28 кПа) осцилляции как большой, так и малой амплитуды существуют при развитом теплообмене ($\xi < 0,01$). Качественный анализ позволяет предположить здесь следующий механизм развития колебаний. После выгорания исходных реагентов полуостров $[O_2]_{кр}$ смещается в крайнее правое положение и, поскольку $\xi \ll 1$, температура газа быстро падает до $T \approx T_0$ при почти неизменном химическом составе (рис. 2). Затем при почти постоянной температуре $\sim T_0$ происходит освежение состава газовой смеси: фазовая точка Φ движется вертикально, а полуостров $[O_2]_{кр}$ смещается влево (момент t_1). Принципиально важно положение фазовой точки Φ в момент t_2 , когда мыс полуострова касается вертикали $T = T_0$. Из (4) следует, что в этот момент справедливо

$$[O_2]_{кр}^* = \sqrt{Z_2}, \quad (8)$$

что определяет ординату мыса в момент касания, а ордината фазовой точки $[O_2]_{\Phi}^*$ в этот момент определяется из соотношения $Z_1^2 = Z_2$ при $T = T_0$ (имея в виду, что при стехиометрическом соотношении $[H_2] \approx 2[O_2]$ и $[H_2O] \approx 2([O_2]_0 - [O_2])$):

$$[O_2]_{\Phi}^* = \left(\sqrt{Z_2} + 16[O_2]_0 - \frac{2,5K_2}{FK_3^2} \right). \quad (9)$$

Аналогичные соотношения несложно получить и для нестехиометрического состава смеси.

Таким образом, если в момент t_2 справедливо: $[O_2]_{\Phi}^* > [O_2]_{кр}^*$, то фазовая точка находится выше мыса полуострова, как это показано на рис. 2 для T_{01} , и при дальнейшем освежении смеси верхняя граница области воспламенения будет как бы догонять фазовую точку. Анализ показывает, что в этом случае фазовая точка постоянно находится в непосредственной близости от границы области воспламенения, где $\varphi \approx 0$, вследствие чего период индукции затягивается, а воспламенение происходит при $[O_2] \approx [O_2]_0$ в момент t_3 и имеет характер вспышки максимальной амплитуды. Далее процесс повторяется и устанавливаются автоколебания большой амплитуды с периодом $\tau_k > \tau_n$. Нижняя температурная граница существования колебаний T_0^{min} определяется для крайнего левого положения полуострова $[O_2]_{кр}$ из условия $[O_2]_{кр}^n = [O_2]_0$, поскольку при $T_0 < T_0^{min}$ будет $[O_2]_{кр}^n < [O_2]_0$, и область воспламенения не сможет догнать фазовую точку.

При более высоких значениях $T_0 - T_{02}$ мыс полуострова достигает вертикали $T = T_0$ гораздо быстрее, чем при T_{01} , и фазовая точка Φ в момент касания t_2' может оказаться ниже мыса, т. е. $[O_2]_{\Phi}^* < [O_2]_{кр}^*$. При дальнейшем освежении смеси фазовая точка и нижняя граница полуострова движутся навстречу друг другу и в момент t_3' происходит воспламенение при малых концентрациях исходных реагентов, которое имеет характер слабой вспышки, и устанавливаются автоколебания малой амплитуды с периодом $\tau_k < \tau_n$. С дальнейшим увеличением $T_0 > T_{02}$ концентрация O_2 в момент вспышки будет падать, что приводит к постепенному уменьшению амплитуды и при некотором $T_0 = T_0^{max}$ осцилляции вырождаются в стационарное горение.

Экспериментально и численно обнаруженный режим перемежаемости колебаний большой и малой амплитуды [6] может существовать в окрестности температуры $T_{01} < T_0^* < T_{02}$, при которой выполняется условие $[O_2]_{\Phi}^* = [O_2]_{кр}^*$, т. е. фазовая точка и мыс полуострова встречаются в момент касания вертикали $T = T_0^*$, обозначенный t_2'' . В этом случае из-за малых флуктуаций фазовой траектории на разных витках фазовая точка может как проскочить выше мыса (Φ'), так и оказаться ниже его (Φ''), что соответственно даст воспламенение по разным сценариям.

Необходимо отметить, что в развитии колебаний малой амплитуды большую роль играет гетерогенный обрыв цепей, так как он сильно влияет на положение кривой $[O_2]_{кр}^n$.

Избыток O_2 на входе приводит к росту $[O_2]_f$, фазовой точке становится все легче проскакивать в область выше мыса полуострова и граница колебаний большой амплитуды смещается в область высоких температур. При большом избытке O_2 , когда $[O_2] \geq [O_2]_{кр}^*$, малые колебания становятся невозможными. Недостаток O_2 , наоборот, уменьшает $[O_2]_f$ и несколько расширяет область существования колебаний малой амплитуды.

Численное моделирование и данные эксперимента

Численное моделирование выполнялось на ЭВМ с использованием математической модели газофазного реактора идеального смешения [17], учитывающей разветвленно-цепной характер химических реакций и нестационарность расходов и давлений.

При низких давлениях важно правильно учесть распределение тепла, выделяющегося в гетерогенных реакциях. Принято считать, что все это тепло остается на стенке реактора [6, 7, 18, 19] (нулевой тепловой эффект гетерогенных реакций). По данным, приводимым в [20], в ходе реакции в стенке передается порядка 5% теплового эффекта

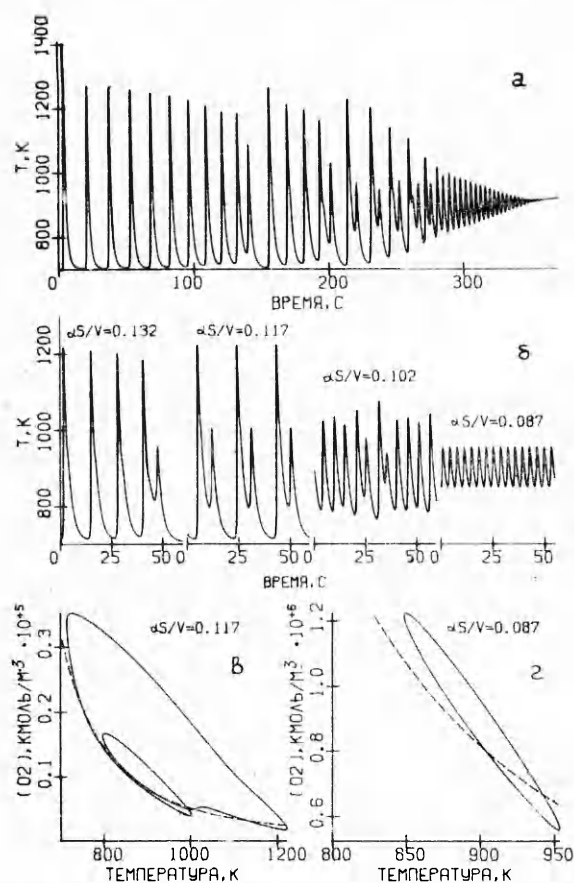


Рис. 3.

проса и не усложняя модель реактора описанием химического пограничного слоя, при расчетах на первом пределе мы рассматривали два предельных случая: с нулевой энергией гетерогенной рекомбинации и с полным возвратом этой энергии в объем.

Экспериментальные данные по осциллиционному горению H_2 в области **первого предела** воспламенения крайне ограничены [1—4, 6], так как технические сложности постановки эксперимента не позволяют добиться хорошей воспроизводимости, что повышает роль теоретического анализа.

Расчеты на первом пределе производили для гладкостенного сферического реактора диаметром 0,1 м, на вход которого подаются H_2 и O_2 через отверстия с проходными сечениями $f_{H_2} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, $f_{O_2} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$ при давлении на входе $p_0 = 1$ Торр (128 Па); температура стенки и газа на входе $T_0 = 700$ К постоянна [17]. Истечение из реактора происходит в среду с нулевым давлением через сечение $f = 10^{-7} \text{ м}^2$. Такие параметры обеспечивают примерно стехиометрическое соотношение H_2 и O_2 на входе при $\tau_{\text{п}} \approx 12$ с и $p \approx 0,76$ Торр. Для моделирования химических процессов использовался кинетический механизм окисления H_2 из [22], включающий 44 газофазные реакции и дополненный реакцией гетерогенного обрыва 6, протекающей в кинетической области с $K_6 = 39,6\sqrt{T} \cdot \exp(-3940/T)$ [11]. Коэффициент теплоотдачи α рассматривался как управляющий параметр.

Расчеты для двух, отмеченных выше, альтернативных случаев распределения энергии реакции 6 дали качественно похожую картину (рис. 3, 4). При росте α последовательно моделировались участки ста-

реакции, а остальные 95 % уносятся в объем возбужденными молекулами H_2 , при этом до 45 % приходится на долгоживущие степени свободы. При давлениях, соответствующих второму пределу воспламенения, эта энергия выделяется в тонком пристепочном слое и возвращается на стенку с конвективным тепловым потоком, что не противоречит допущению о нулевом тепловом эффекте гетерогенной рекомбинации. Однако при $p < 1$ Торр длина свободного пробега молекул возрастает и, возможно, значительная часть энергии возбужденных молекул H_2 может возвращаться в реагирующую смесь. С другой стороны, обзор данных по этому вопросу, приводимый в [21], показывает, что разные источники оценивают долю энергии рекомбинации, передающуюся стенке, от 4 до 100 %. Поэтому, не отвлекаясь на детали этого сложного во-

ционарного высокотемпературного горения, осцилляций малой амплитуды, участок чередования колебаний большой и малой амплитуд, участок осцилляций большой амплитуды, которые с ростом α постепенно уменьшаются по величине и после участка очень малых (в несколько градусов) амплитуд переходят в стационарное горение при $T = T_0$. Количественные характеристики этих режимов представлены в табл. 1. С точки зрения подтверждения сделанного выше качественного анализа наиболее интересны участки перехода от одного типа колебаний к другому.

Нулевой тепловой эффект гетерогенной рекомбинации. На рис. 3, а показан случай, когда уровень теплообмена линейно уменьшался по закону $\alpha S/V = (0,18 - 0,0003 \cdot t)$ Вт/(м³ × К). В этом случае переход

от колебаний большой амплитуды к малым происходит через сложную перестройку процесса, напоминающую сценарий Фейгенбаума [23], что позволяет предположить наличие участка нерегулярных колебаний. На рис. 3, б показаны фрагменты расчетов при стационарных значениях α . Моделировались режимы как стабильных регулярных колебаний, так и с периодами, включающими два и более пиков разной амплитуды. При $\alpha S/V = 0,102$ Вт/(м³ · К) моделировался режим, имеющий явно нерегулярный характер.

Энергия гетерогенной рекомбинации возвращается в объем. В этом случае амплитуда колебаний сильно возрастает, участок перемежаемости становится очень узким. На рис. 4, а показаны фрагменты расчетов при стационарных значениях α . Наблюдались как сложнопериодические колебания, так и явно нерегулярного характера при $\alpha S/V = 0,318$ Вт/(м³ × К). В работе [24] приведены ранее полученные аналогичные результаты для кинетики окисления водорода из [15, 17].

Для оценки степени влияния вычислительного алгоритма часть расчетов дублировалась методом локальной линеаризации, предложен-

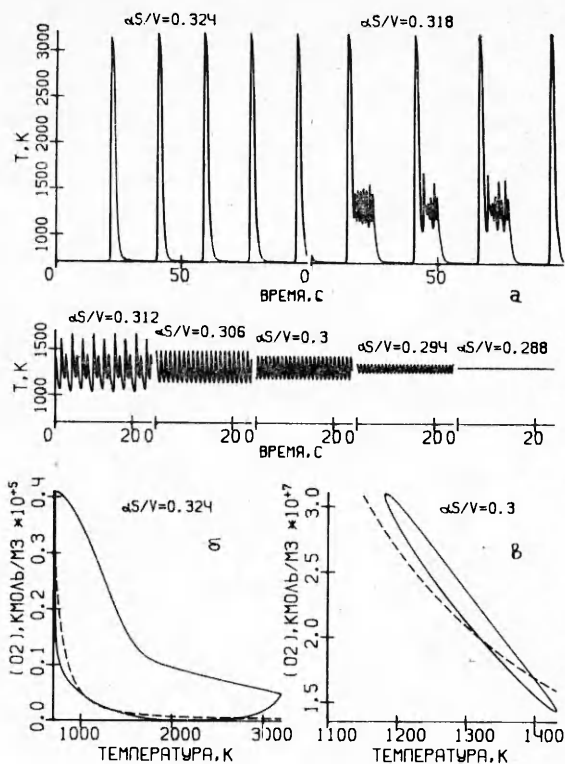


Рис. 4.

Таблица 1

Режим	Границы существования режима по $\alpha S/V$ (Вт/(м ³ · К)) при отводе энергии гетерогенной рекомбинации	
	в объем	в стенку
Стационарное горение	0—0,29	0—0,072
Малые колебания	0,29—0,31	0,072—0,1
Чередование типов колебаний	0,31—0,323	0,1—0,3
Большие колебания	0,323—25,0	0,3—5,0
Падение амплитуды больших колебаний	25,0—36,0	5,0—11,0
Очень малые амплитуды	36,0—50,4	11,0—13,0
Изотермическое горение при $T = T_0$	>50,4	>13,0

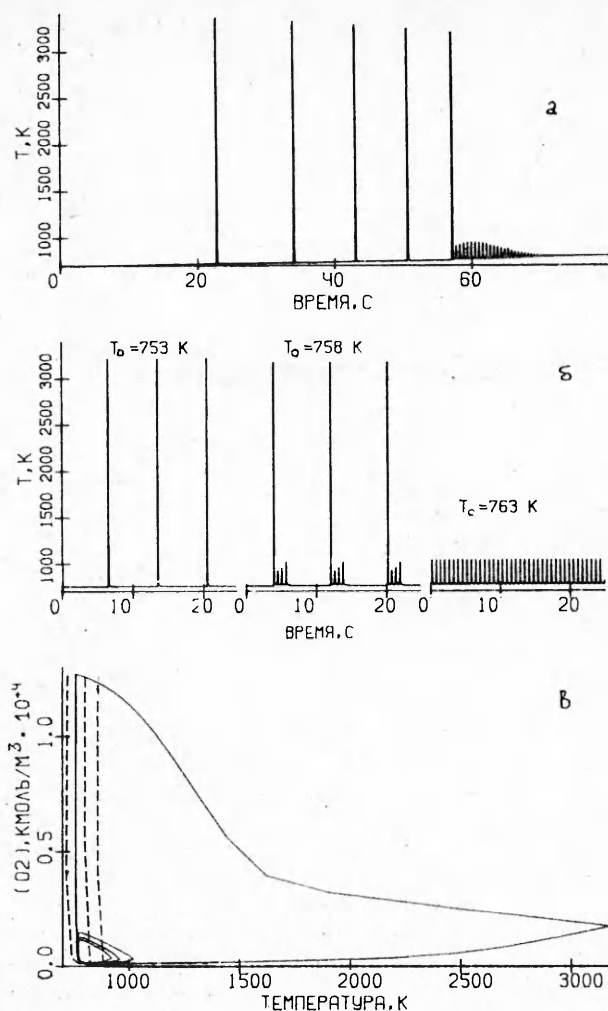


Рис. 5.

том для численного расчета. При введении дополнительно реакций обрыва на стенке O , OH , HO_2 численный расчет дал практически те же самые результаты, но фазовые траектории предельных циклов располагались еще выше по отношению к кривой $[O_2]_{кр}^H$, что объяснимо увеличением суммарного ухода радикалов на стенку.

Расчеты с избытком H_2 на входе показали снижение α в точке перехода к осцилляционному горению; наблюдались оба типа колебаний. Избыток O_2 , напротив, приводил к увеличению критического значения при отсутствии высокочастотных колебаний; при больших избытках O_2 колебания вообще не моделировались.

Для второго предела воспламенения наличие надежных экспериментальных данных [6, 7] по осцилляционному горению при $p = 14 \div 20$ Торр (1,8–2,5 кПа) позволяет провести количественную проверку рассмотренного выше сценария. Расчеты проводились для шарообразного реактора диаметром 0,1 м, $f_{O_2} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, $f_{H_2} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, $f = 3 \times 10^{-7} \text{ м}^2$, $p_0 = 58$ Торр (7,4 кПа), $\alpha = 12 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Такой реактор при стехиометрическом соотношении на входе имеет рабочее давление ~ 20 Торр (2,5 кПа) и $\tau_n \approx 4$ с. Тепловой эффект гетерогенных стадий принимался нулевым. Температура стенки T_0 рассматривалась как управляющий параметр. В эксперименте [6] на подобном по характеристикам реакторе в режимах линейного и ступенчатого нагрева стенки

ным в [18], и методом Гира [25], которые дали практически одинаковые результаты, за исключением изменения вида участков регулярных колебаний, но при сохранении их качественного характера, что естественно при моделировании режимов, чувствительных к малым возмущениям.

На рис. 3, в, г и 4, б, в показаны характерные фазовые траектории для отдельных осцилляционных режимов. Штриховыми кривыми показано положение кривой $[O_2]_{кр}^H$, рассчитанное по (46). Хорошо видно, что для рассматриваемых двух альтернативных случаев взаиморасположение кривых соответствует предложенному выше сценарию развития колебаний. Несколько заниженное положение границы воспламенения относительно фазовой траектории можно объяснить влиянием дополнительных реакций в расширенном кинетическом механизме, приня-

Т а б л и ц а 2

Характеристики режимов	Диапазон T_0 , К	
	Эксперимент [6]	Расчет
Горения нет	<725	<723
Большие колебания	723—756	723—757
Чередование типов	756—761	757—759
Малые колебания	761—768	759—773
Стационарное горение	>768	>773

последовательно наблюдались: отсутствие горения, колебания большой амплитуды, регулярная перемежаемость типов колебаний, малые колебания и стабильное горение.

Для более полного сравнения с данными [6] в численных расчетах использовался кинетический механизм окисления H_2 из [6, 7], включающий в себя 29 газофазных и 4 гетерогенные реакции. Количественные характеристики режимов, полученных в эксперименте [6] и численном расчете, выполненном на модели [17], приведены в табл. 2, 3. Сравнить амплитуды колебаний не удается, так как в эксперименте пики температуры сильно зашижены иперционной измерительной термомпарой.

На рис. 5, а показаны результаты расчета при линейном нагреве стенки реактора по закону $T_0 = (700 + I \cdot t)$ К, которые качественно идентичны результатам расчетов из [6], выполненным на более простой модели реактора. На рис. 5, б показаны фрагменты расчета при фиксированных значениях T_0 , демонстрирующие режимы больших, чередующихся и малых колебаний. Эти результаты, как видно из табл. 2, 3, хорошо согласуются с экспериментом [6].

На рис. 5, в сплошной линией показана фазовая траектория чередующихся колебаний с рис. 5, б при $T_0 = 758$ К, штриховыми линиями — крайние положения полуострова $[O_2]_{кр}$, рассчитанные по формулам (4). Левая граница (чистая смесь $2H_2 + O_2$) хорошо демонстрирует нижнее значение T_0^{\min} для области колебаний. Правая граница (продукты сгорания) при $F = 1$ дает существенно завышенное значение температуры смены типа колебаний $T_0^* = 856$ К. Такое расхождение с расчетом и экспериментом объяснимо отмеченной выше необходимостью учета при больших глубинах выгорания в условии (1) влияния реакций с участием HO_2 , для чего и был введен коэффициент F . Так, на рис. 5, в средней штриховой линией показано положение полуострова $[O_2]_{кр}$ для максимальной глубины выгорания, но при $F = 0,5$; такое положение правой границы хорошо моделируют T_0^* и T_0^{\max} .

Т а б л и ц а 3

Температура, К	Период колебаний, с	
	Эксперимент [6]	Расчет
753	6,8	7,1
758	5,9	8,2
761	0,5	0,56

Выводы

1. Результаты численного эксперимента показывают, что предлагаемая неизотермическая методика качественного анализа осцилляционного горения H_2 с оценкой критической концентрации O_2 хорошо описывает особенности типов колебаний, позволяет прогнозировать условия их существования и оценивать границы локализации.

2. Хотя характер проявления колебательной неустойчивости в областях первого и второго пределов воспламенения внешне похож, сценарии ее возникновения существенно различны.

3. Два альтернативных случая теплообмена в гетерогенных реакциях, рассмотренных при численном моделировании, показали его сильное влияние на характер и количественные характеристики процесса.

Однако есть основания полагать, что общие закономерности развития осцилляционного горения сохраняются и в более реальных промежуточных случаях.

4. Полученные данные о колебаниях на первом пределе свидетельствуют о больших сложностях их экспериментального исследования; локализация колебаний при малых значениях комплекса $\alpha S/V$, возможно, позволяет исследовать только край области колебаний большой амплитуды, примыкающий к зоне изотермического горения. Колебания малой амплитуды и чередующиеся колебания моделируются в узком диапазоне очень малых $\alpha S/V$, возможность физической реализации которых представляется сомнительной. Вследствие этого рассмотренный сценарий развития колебаний на первом пределе представляет чисто теоретический интерес, как одна из моделей сложной колебательной неустойчивости в модельной химической системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сальников И. Е. К теории периодического протекания гомогенных химических реакций. II. Термокинетическая автоколебательная модель // ЖФХ.— 1949.— 23, вып. 3.— С. 258—272.
2. Токарев И. В., Некрасов Н. П. Зажигание и самовоспламенение аммиака и азотно-воздушной смеси // ЖФХ.— 1936.— 8, вып. 4.— 504—513.
3. Грей П., Скотт С. Изотермические колебания и релаксационные всплески в газофазных реакциях: окисление монооксида углерода и водорода // Колебания и бегущие волны в химических системах.— М.: Мир, 1988.— С. 552—568.
4. Gray P., Griffiths J. F., Scott S. K. Branched-chain reactions in open systems: theory of the oscillatory ignition limit for the hydrogen + oxygen reaction in a continuous-flow stirred tank reactor // Proc. Roy. Soc. Lond.— 1984.— A394.— P. 243—258.
5. Chinnik K., Gibson C., Griffiths J. F. et al. Isothermal interpretations of oscillatory ignition during hydrogen oxidation in an open systems // Ibid., 1986.— A405.— P. 117—142.
6. Baulch D. L., Griffiths J. F., Pappin A. J. et al. Stationary-state and oscillatory combustion of hydrogen in a well-stirred flow reactor // Combust. Flame.— 1988.— 73, N 2.— P. 163—185.
7. Baulch D. L., Griffiths J. F., Pappin A. J. et al. Third-body interactions in the oscillatory oxidation of hydrogen in a well-stirred flow reactor // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1988.— 84, N 5.— P. 1575—1586.
8. Азатян В. В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности // Успехи химии.— 1985.— 54, № 1.— С. 33—60.
9. Слинько М. Г., Слинько М. М. Автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций // Там же.— 1980.— 49, № 4.— С. 561—587.
10. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах.— М.: ИЛ, 1948.
11. Семенов П. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
12. Кондратьев В. И., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.
13. Азатян В. В., Семенов П. Н. К механизму горения водорода при низких давлениях // Кинетика и катализ.— 1972.— 13, № 1.— P. 17—25.
14. Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. и др. Зависимость механизма и кинетика окисления водорода от температуры и давления смеси // Кинетика и катализ.— 1981.— 22, № 5.— С. 1124—1133.
15. Головичев В. И., Голубкова И. А., Димитров В. И. и др. Максимальный кинетический механизм и частные модели воспламенения в системе ($H_2 - O_2$) // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций.— Черноголовка, 1977.— С. 23—26.
16. Бабушок В. И., Бунев В. А., Бабкин В. С. и др. Цепной взрыв в окислении водорода при глубоких степенях выгорания // ФГВ.— 1974.— 10, № 3.— С. 372—375.
17. Вилюнов В. П., Рябинин В. К. Исследование закономерностей окисления водорода в реакторе идеального смешения // ФГВ.— 1986.— 22, № 6.— С. 112—117.
18. Азатян В. В., Коган А. М., Нейгауз М. Г. и др. Роль саморазогрева при горении водорода вблизи первого предела воспламенения // Кинетика и катализ.— 1975.— 16, № 3.— С. 577—585.
19. Азатян В. В., Шавард А. А. Закономерности энергovyделения в разветвленно-цепных процессах // Кинетика и катализ.— 1977.— 18, № 3.— С. 596—604.
20. Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности.— Новосибирск: Наука, 1988.
21. Кислюк М. У. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода, кислорода и азота на поверхности металлов // Хим. физика.— 1989.— 8, № 1.— С. 59—72.

22. Бабушок В. И., Крахтинова Т. В., Бабкин В. С. Структура предела цепочно-теплого самовоспламенения // Кинетика и катализ.— 1984.— 25, № 1.— С. 5—12.
23. Хакен Г. Синергетика.— М.: Мир, 1985.
24. Вилюнов В. Н., Рябинин В. К. Моделирование осцилляционного горения водорода в реакторе идеального смешения при низких давлениях // Химическая физика процессов горения и взрыва. Проблемы горения и взрыва.— Черноголовка, 1989.— С. 37—40.
25. Полак Л. С., Гольденберг М. А., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике.— М.: Наука, 1984.

гг. Челябинск, Томск

Поступила в редакцию 9/XI 1988,
после доработки — 11/VII 1990

УДК 532.542.2 : 536.25.27 : 536.46

И. Г. Дик, О. В. Матвиенко

РАСЧЕТ РЕЖИМОВ СЖИГАНИЯ ЗАКРУЧЕННОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

На основе уравнений гидродинамики закрученного потока численным методом построены температурные и концентрационные поля экзотермически реагирующего газа. Проанализированы режимы сжигания и механизм воспламенения потока при различных значениях параметра закрутки.

Особенности горения в потоке обусловлены, с одной стороны, структурой течения, поскольку скоростное поле определяет конвективный перенос тепла и реагентов, а с другой — чувствительностью скорости реакции к температуре и концентрациям реагентов, определяющей наличие собственной скорости распределения фронта пламени по неподвижной среде.

Простейшая схема подачи топлива в виде однородного потока дает стационарную волну горения [1, 2], причем положение фронта стабилизируется на некотором расстоянии от места подачи, которое зависит от отношения скорости подачи реагента и собственной скорости горения. Если сжигание происходит в канале, то теплоотдача через стенки может привести к срыву горения, при этом реализуется низкотемпературный режим превращения реагента в конечный продукт. Рассмотрение простейших сдвиговых течений, например пуазейлевских, не вносит принципиальных дополнений к указанным режимам [3].

Если теплоотдача препятствует образованию высокотемпературной зоны горения, специальными мерами можно стабилизировать горение. Например, можно задать температуру стенок реактора, значительно превышающую исходную температуру потока, как чтобы нагрев стенкой инициировал горение. Указанный перегрев может быть вызван и перетоком тепла по хорошо проводящей стенке из сечения с максимальной температурой потока.

Альтернативным способом может быть и организация течения специального типа, увеличивающая время пребывания вещества в реакторе, например закрутка потока. Закрученное течение в трубе, кроме того, интенсифицирует перемешивание в потоке и, что самое важное, при достаточно сильной закрутке возможно появление рециркуляционной зоны, которая дополнительно стабилизирует горение [4].

Ниже рассматривается задача о стационарных полях скоростей, концентрации и температуры при подаче закрученного реакционноспособного потока в трубу, температура стенок которой T_c выше температуры подаваемого потока T_0 . При этом область изменения параметров химической реакции такова, что режим воспламенения и образования пламени в трубе при $T_c = T_0$ невозможен.

Математическую модель исследуемого течения сформулируем с использованием переменных функция тока — напряженность вихря [5]. Это позволяет исключить давление как явную переменную и автоматически контролировать сохранение количества вещества вниз по потоку.