

Ю. ВАРНАТЦ, У. МААС, Р. ДИББА

ГОРЕНИЕ

ФИЗИЧЕСКИЕ
И ХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ,
ЭКСПЕРИМЕНТЫ,
ОБРАЗОВАНИЕ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ



J. WARNATZ, U. MAAS, R.W. DIBBLE

COMBUSTION

PHYSICAL AND CHEMICAL
FUNDAMENTALS, MODELING
AND SIMULATIONS, EXPERIMENTS,
POLLUTANT FORMATION



Springer

2001

Ю. ВАРНАТЦ, У. МААС, Р. ДИББА

ГОРЕНИЕ

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ, МОДЕЛИРОВАНИЕ,
ЭКСПЕРИМЕНТЫ, ОБРАЗОВАНИЕ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Перевод с английского Г. Л. Агафонова

Под редакцией П. А. Власова



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ
2003

УДК 536.46

ББК 24.54

В18

Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г.Л. Агафонова. Под ред. П.А. Власова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 352 с. — ISBN 5-9221-0438-1.

В книге при описании различных аспектов процесса горения объединяются механика сплошной среды и химия горения. Подробно рассматриваются вопросы химии горения, подходы к разработке численных моделей процессов горения различных систем и образования вредных загрязнений при горении углеводородных топлив.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, занимающихся проблемами горения.

Табл. 19. Ил. 190. Библиогр. 359 назв.

ISBN 5-9221-0438-1 (русск.)

ISBN 3-540-67751-8 (англ.)

© Springer, 2001

© ФИЗМАТЛИТ, 2003

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая книга основана на курсе лекций, прочитанных профессором Юргеном Варнатцем в Штуттгартском Университете. Цель лекций состояла в том, чтобы познакомить студентов старших курсов и аспирантов с основами науки о горении. Такой курс был просто необходим, поскольку студенты, решившие посвятить себя изучению проблем горения, приступают к ознакомлению с этим захватывающим предметом с совершенно разным багажом знаний от основ физики, физической химии, математики, аэродинамики, компьютерного моделирования до машиностроения и физики атмосферы. После нескольких лет работы над улучшением методических материалов, используемых студентами, курс лекций был преобразован в книгу, появившуюся сначала на немецком, а затем, после дальнейшей доработки, и на английском языке. Второе издание книги продается в течение уже двух лет. Настоящее третье издание является дальнейшим развитием второго; в нем устранены замеченные опечатки, улучшены стиль, оформление рисунков и графиков.

Мы надеемся, что наша книга послужит хорошим фундаментом, с которого можно начинать самостоятельные исследования в области горения. Поэтому изложение многих вопросов очень кратко и насыщено ссылками на оригинальные работы. Создавая эту книгу, авторы надеялись, что исследователи и инженеры, занимающиеся проблемами горения, все больше внимания будут уделять математическому моделированию и численным расчетам для более глубокого понимания процессов горения вообще и, в частности, для повышения эффективности процессов горения и уменьшения количества вредных выбросов в атмосферу. Компьютерная программа для расчета ламинарных пламен с необходимыми входными данными для ее запуска представлена в интернете по адресу <http://reaflow.iwr.uni-heidelberg.de/software/>.

Поскольку авторы рассматривают данную книгу как отправную точку для дальнейших исследований, мы надеемся, что она и в дальнейшем будет совершенствоваться и пополняться новым оригинальным материалом. Авторы приглашают читателей посетить сайт Университета в Беркли (<http://www.me.berkeley.edu/cal/book/>) для дополнительных комментариев и конструктивной критики рукописи, что может в будущем составить части нового издания.

Подобно студентам, упоминавшимся выше, и сами авторы являются специалистами в разных областях науки и хотели бы выразить благодарность всем авторам цитируемых работ. Мы выражаем искреннюю признательность нашим коллегам из Sandia National Laboratories in Livermore, California за их гостеприимство и помощь в подготовке третьего издания данной книги.

*Гейдельберг, Штуттгарт,
Беркли, октябрь 2000*

*Ю. Варнатц, У. Маас,
Р. Диббл*

ВВЕДЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ЯВЛЕНИЯ

1.1. Введение

Горение используется человечеством на протяжении более миллиона лет и является одной из древнейших технологий. В настоящее время около 90 % всей энергии, потребляемой нашей цивилизацией (выработка электроэнергии, получение тепла, транспорт и т.д.), обеспечивается именно процессами горения. Это обстоятельство и определяет важность и актуальность исследования процессов горения.

В прошлом исследование горения было направлено главным образом на изучение механики сплошной среды, включая тепловыделение за счет химических реакций. Часто это тепловыделение описывалось при помощи термодинамики, что предполагает бесконечно быстрые химические реакции. В определенной степени подобный подход оказался продуктивным для описания стационарных процессов горения, но он недостаточен для понимания переходных процессов, таких как воспламенение и погасание, а также для объяснения образования вредных выбросов, тем более что проблема образования вредных выбросов при горении ископаемых топлив была, есть и будет одной из важнейших задач в будущем.

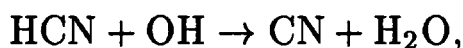
Поэтому основная цель книги — объединение механики сплошных сред с химической кинетикой, описывающей химические реакции при горении. Дополнительно будут рассмотрены некоторые специфические для горения вопросы химии горения (окисление углеводородов, большие кинетические схемы реакций, упрощение механизмов реакций) и механики сплошной среды (турбулентные потоки с изменяющейся за счет тепловыделения плотностью и создание турбулентности за счет тепловыделения).

В данной книге не будут детально рассматриваться теория скоростей химических реакций и экспериментальные методы определения констант скорости химических реакций (это задачи химической кинетики). Также мы не будем подробно обсуждать теорию турбулентности и проблемы, связанные со сложной конфигурацией процесса горения (это задача механики сплошной среды). Хотя, очевидно, обе указанные проблемы важны для понимания горения.

1.2. Некоторые основные определения

Для количественного описания процессов горения нам потребуются некоторые основные понятия и определения, которые и будут рассмотрены в настоящем параграфе.

Химическую реакцию можно рассматривать как процесс обмена и/или перераспределения атомов между сталкивающимися молекулами. В ходе химической реакции, например:



атомы (важнейшие для горения: С, Н, О и N) сохраняются (т.е. они не создаются и не разрушаются). С другой стороны, молекулы (т.е. HCN, OH, CN и H₂O) не сохраняются. В табл. 1.1 представлены основные молекулы, важные для процессов горения. Молекулы исходного вещества в ходе химической реакции превращаются в продукты реакции с одновременным выделением тепла. Интерес именно к теплоте реакций первоначально достаточно сильно разъединял науку о горении и химию.

Количество атомов и молекул удобно выражать в терминах *количества вещества* либо *количества молей вещества* (что несколько хуже, но широко используется). Один моль вещества соответствует $6,023 \cdot 10^{23}$ частиц (атомов и молекул). Число $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ моль⁻¹ носит название числа Авогадро. Мольная доля x_i компонента i представляет собой отношение числа молей n_i компонента i к полному числу молей $n = \sum n_i$ смеси ($x_i = n_i/n$).

Масса m является фундаментальным свойством вещества (единица измерения в системе СИ — килограмм). Массовая доля w_i — это отношение массы m_i компонента i к полной массе смеси $m = \sum m_i$ ($w_i = m_i/m$).

Молекулярная масса (или молекулярный вес) M_i (г/моль) компонента i — это масса одного моля данного компонента. Так, для атомарного углерода, молекулярного водорода, кислорода и метана имеем: $M_C = 12$ г/моль, $M_{\text{H}_2} = 2$ г/моль, $M_{\text{O}_2} = 32$ г/моль, $M_{\text{CH}_4} = 16$ г/моль. Средняя молярная масса смеси \bar{M} (г/моль) может быть выражена через мольные доли компонентов ($\bar{M} = \sum x_i M_i$).

Часто массовые и мольные доли выражаются в процентах (массовых и мольных). Можно показать, что выполняются следующие соотношения между приведенными выше величинами (S обозначает число различных компонентов):

$$w_i = \frac{M_i n_i}{\sum_{j=1}^S M_j n_j} = \frac{M_i x_i}{\sum_{j=1}^S M_j x_j}, \quad (1.1)$$

$$x_i = \frac{w_i \bar{M}}{M_i} = \frac{w_i / M_i}{\sum_{j=1}^S w_j / M_j}. \quad (1.2)$$

Таблица 1.1

Основные молекулы, важные для процессов горения

	Алканы	Алкены	Алкины	Арены	Галогидо-алканы	Спирты	Эфиры	Амины	Альдегиды	Кетоны	Карбоновые кислоты
Пример конкретной молекулы	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	C_6H_6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3OCH_3	CH_3NH_2	CH_3CONH_2	CH_3COCH_3	CH_3COOH
Название по номенклатуре	Этан	Этен	Этин	Бензол	Хлорэтан	Этанол	Метокси-метан	Метил-амин	Этанал	Пропанон	Уксусная кислота
Общепринятое название	Этан	Этилен	Ацетилен	Бензол	Этил-хлорид	Этиловый спирт	Диметил-ловый эфир	Метил-амин	Ацетальдегид	Ацетон	Уксусная кислота
Общая формула	RH	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ $\text{RCH} = \text{CH}_2$ $\text{R}_2\text{C} = \text{CHR}$ $\text{RCH} = \text{CHR}$ $\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_2$	$\text{RC} \equiv \text{CH}$ $\text{RC} \equiv \text{CR}$	ArH ArR	RX	RON	ROR	RNH_2 R_2NH R_3N	RCON	RCOR	RCOOH
Функциональная группа	C-H связи C-C связи	$=\text{C}=\text{C} =$	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	Ароматическое кольцо	$\equiv\text{C}-\text{X}$	$\equiv\text{C}-\text{OH}$	$\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C} \equiv$	$\equiv\text{C}-\text{N} =$	$\text{O}=\text{C}-\text{H}$	$\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{C}-$	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$

Плотности не зависят от размеров системы. Такие переменные называются интенсивными и определяются как отношение соответствующих экстенсивных переменных (которые зависят от размера системы) к объему системы V . Примерами интенсивных переменных являются:

массовая плотность (плотность) $\rho = m/V$ (кг/м³),
 молярная плотность (концентрация) $c = n/V$ (моль/м³).

Средняя молекулярная масса выражается соотношением

$$\frac{\rho}{c} = \frac{m}{n} = \bar{M}. \quad (1.3)$$

В химии концентрации c химических компонентов обычно обозначаются символом химического элемента в квадратных скобках ($c_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]$).

Для газов и газовых смесей, участвующих в процессах горения, уравнение состояния связывает температуру, давление и плотность газа. Для многих условий вполне оправдано использование уравнения состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \quad (1.4)$$

где p — давление [Па], V — объем [м³], n — число молей [моль], T — абсолютная температура [К], R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль К)). Из этого уравнения следует, что

$$c = \frac{p}{RT}, \quad \rho = \frac{p\bar{M}}{RT} = \frac{p}{RT} \sum_{i=1}^s \frac{w_i}{M_i}.$$

Когда температуры близки к критической температуре или меньше нее либо когда давления близки к критическому давлению или выше него, концентрация либо плотность при использовании уравнения состояния идеального газа (1.5) определяются неправильно. В этом случае система лучше описывается как реальный газ. Одним из примеров уравнения состояния реального газа является уравнение Ван-дер-Ваальса. Детальную информацию об этом и других уравнениях состояния реального газа можно найти в различных книгах по физической химии (например, [Atkins, 1990]).

1.3. Основные типы пламен

При горении горючее и окислитель (обычно воздух) смешиваются и сгорают. В зависимости от того, смешиваются ли они перед тем как сгореть либо перемешивание и горение происходят одновременно, пламена подразделяют на пламена предварительно перемешанной и предварительно не перемешанной смесей, соответственно. В свою очередь, пламена, относящиеся к каждой из этих категорий, подразделяются

на турбулентное и ламинарное пламя в зависимости от типа потока. В табл. 1.2 приведены примеры систем, принадлежащих каждой из этих категорий; они будут обсуждаться ниже.

Таблица 1.2

Примеры систем с различным типом пламен

Горючее/окислитель	Движение потока	Примеры
Предварительно перемешанная смесь	Турбулентное	Двигатель внутреннего сгорания с искровым зажиганием Стационарные газовые турбины с низким выходом окислов азота NO_x
	Ламинарное	Плоские пламена Бунзеновские пламена
Предварительно не перемешанная смесь	Турбулентное	Горение распыленного угля Двигатели самолетов Дизельные двигатели (H_2/O_2)-ракетные двигатели
	Ламинарное	Горение древесины Излучающие горелки для обогрева Свечи

Ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси. В ламинарных пламенах предварительно перемешанной смеси горючее и окислитель смешиваются до начала горения и поток ламинарен. Примерами такого пламени являются плоское ламинарное пламя и пламя бунзеновской горелки (в случае бедных смесей) (рис. 1.1).

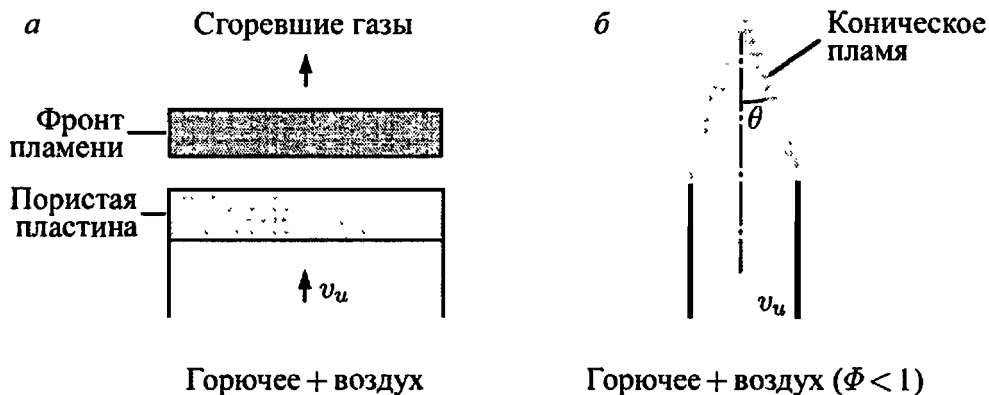


Рис. 1.1. Схематическая иллюстрация плоского ламинарного пламени (а) и пламени бунзеновской горелки (б) предварительно перемешанной смеси

Пламя предварительно перемешанной смеси называют стехиометрическим, если горючее (углеводород) и окислитель (кислород — O_2)

расходуют друг друга полностью, образуя двуокись углерода (CO_2) и воду (H_2O). Если существует избыток горючего, говорят, что смесь богатая, а в случае избытка окислителя говорят, что смесь бедная. Рассмотрим простейшие примеры:

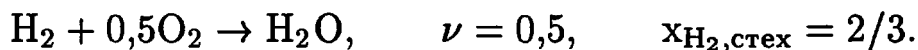
- 1) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ — стехиометрическая смесь,
- 2) $3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ — богатая смесь (H_2 в избытке),
- 3) $\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ — бедная смесь (O_2 в избытке).

Каждый символ в таком уравнении химической реакции соответствует одному молю вещества. Так, первое из этих уравнений означает, что два моля H_2 реагируют с одним молем O_2 с образованием двух молей H_2O .

Если уравнение химической реакции записано таким образом, что оно описывает реакцию именно одного моля горючего, то мольная доля горючего в стехиометрической смеси может быть легко определена из соотношения

$$x_{\text{гор,стех}} = 1/(1 + \nu). \quad (1.6)$$

Здесь ν обозначает число молей O_2 в уравнении реакции с образованием CO_2 и H_2O . Примером служит реакция



Если окислителем является воздух, то следует принимать во внимание, что сухой воздух содержит только 21 % кислорода, а также 78 % азота и 1 % благородных газов. Таким образом, для воздуха $x_{\text{N}_2} = 3,762 x_{\text{O}_2}$. Отсюда мольные доли для стехиометрической смеси с воздухом будут равны

$$\begin{aligned} x_{\text{гор,стех}} &= 1/(1 + \nu \cdot 4,762), & x_{\text{O}_2, \text{стех}} &= \nu \cdot x_{\text{гор,стех}}, \\ x_{\text{N}_2, \text{стех}} &= 3,762 \cdot x_{\text{O}_2, \text{стех}}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где ν как и прежде означает количество молей O_2 в уравнении реакции полного превращения одного моля горючего в CO_2 и H_2O . Ряд примеров значений ν и мольных долей горючего для стехиометрических смесей горючего с воздухом приведен в табл. 1.3.

Предварительно перемешанные смеси горючего и воздуха (в этом случае в уравнение реакции должно быть добавлено соответствующее количество N_2 , см. табл. 1.3) характеризуются величиной эквивалентного отношения для воздуха:

$\lambda = (x_{\text{воз}}/x_{\text{гор}})/(x_{\text{воз,стех}}/x_{\text{гор,стех}}) = (w_{\text{воз}}/w_{\text{гор}})/(w_{\text{воз,стех}}/w_{\text{гор,стех}})$,
либо обратной величиной — эквивалентным отношением для горючего Φ ($\Phi = 1/\lambda$). Эту формулу можно преобразовать для того, чтобы можно было определить величины мольных долей смеси по значению Φ :

$$\begin{aligned} x_{\text{гор}} &= 1/(1 + (4,762 \cdot \nu)/\Phi), & x_{\text{воз}} &= 1 - x_{\text{гор}}, \\ x_{\text{O}_2} &= x_{\text{воз}}/4,762, & x_{\text{N}_2} &= x_{\text{O}_2} \cdot 3,762. \end{aligned}$$

Т а б л и ц а 1.3

Примеры значений ν и мольных долей горючего $x_{\text{гор,стех}}$ для стехиометрических смесей горючего с воздухом

Реакция	ν	x
$\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 + 0,5 \cdot 3,762\text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \cdot 3,762\text{N}_2$	0,5	29,6 моль-%
$\text{CH}_4 + 2,0 \text{O}_2 + 2,0 \cdot 3,762\text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2,0 \cdot 3,762\text{N}_2$	2,0	9,50 моль-%
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5,0 \text{O}_2 + 5,0 \cdot 3,762\text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5,0 \cdot 3,762\text{N}_2$	5,0	4,03 моль-%
$\text{C}_7\text{H}_{16} + 11,0 \text{O}_2 + 11,0 \cdot 3,762\text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 7\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 11,0 \cdot 3,762\text{N}_2$	11,0	1,87 моль-%
$\text{C}_8\text{H}_{18} + 12,5 \text{O}_2 + 12,5 \cdot 3,762\text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12,5 \cdot 3,762\text{N}_2$	12,5	1,65 моль-%

Соответственно, процессы горения для пламен предварительно перемешанных смесей можно подразделить на следующие три группы:

- 1) горение богатых смесей — $\Phi > 1$, $\lambda < 1$,
- 2) горение стехиометрических смесей — $\Phi = 1$, $\lambda = 1$,
- 3) горение бедных смесей — $\Phi < 1$, $\lambda > 1$.

Распространение свободного плоского ламинарного пламени в сторону свежей несгоревшей смеси можно охарактеризовать скоростью ламинарного горения $v_{\text{лам}}$ (м/с). В литературе используется также термин скорость распространения пламени. В гл. 8 будет показано, что скорость горения зависит только от состава смеси (от значения Φ или λ), от давления p и начальной температуры несгоревшей смеси T_u .

Если скорость ламинарного горения плоского пламени меньше скорости потока v_u несгоревшей свежей смеси (см. рис. 1.1), пламя сдувается. Поэтому неравенство $v_{\text{лам}} > v_u$ для плоских пламен должно быть выполнено. Непосредственно перед сдувом пламени $v_{\text{лам}} \approx v_u$. Таким образом, скорость потока газа к фронту плоского пламени является мерой скорости ламинарного горения.

Более высокие скорости потока газа к фронту возможны, когда фронт пламени расположен под углом θ к потоку газа. Так, в случае бунзеновского пламени предварительно перемешанной смеси, сосредоточенного на срезе цилиндрического канала горелки, фронт пламени — приблизительно плоский (толщина пламени мала по сравнению с кривизной фронта пламени). Очевидно, что

$$v_{\text{лам}} = v_u \sin(\theta). \quad (1.8)$$

Таким образом, измерение угла наклона фронта пламени, например, по фоторегистрации пламени, и скорости потока газа к фронту

пламени дают возможность определить скорость горения ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси.

Турбулентные пламена предварительно перемешанной смеси. Как видно из табл. 1.2, другим примером пламен предварительно перемешанной смеси является широко известное пламя двигателя внутреннего сгорания с искровым зажиганием (двигателя Отто), в котором поток редко бывает ламинарным. В этом случае фронт пламени предварительно перемешанной смеси распространяется в турбулентный поток. Если интенсивность турбулентности не слишком большая, формируются искривленные фронты ламинарного пламени. При этом турбулентное пламя можно рассматривать как ансамбль микроламинарных пламен предварительно перемешанной смеси. Такой подход к представлению турбулентного пламени как ансамбля микроламинарных пламен подробно обсуждается в гл. 14.

Преимуществом горения предварительно перемешанной смеси является то обстоятельство, что в этом случае можно гораздо лучше управлять процессом горения. Предварительное перемешивание, дающее бедные смеси, позволяет избежать высоких температур при горении и, следовательно, снизить выброс вредной окиси азота (NO). Кроме того, в этих условиях образуется очень мало сажи, поскольку она возникает в больших количествах при горении богатых смесей (см. главы 17 и 18).

Несмотря на определенные преимущества, горение предварительно перемешанных смесей широко не используется из-за потенциальной опасности хранения больших объемов предварительно перемешанных реагентов, которые могут воспламениться, что приведет к неконтролируемому взрыву.

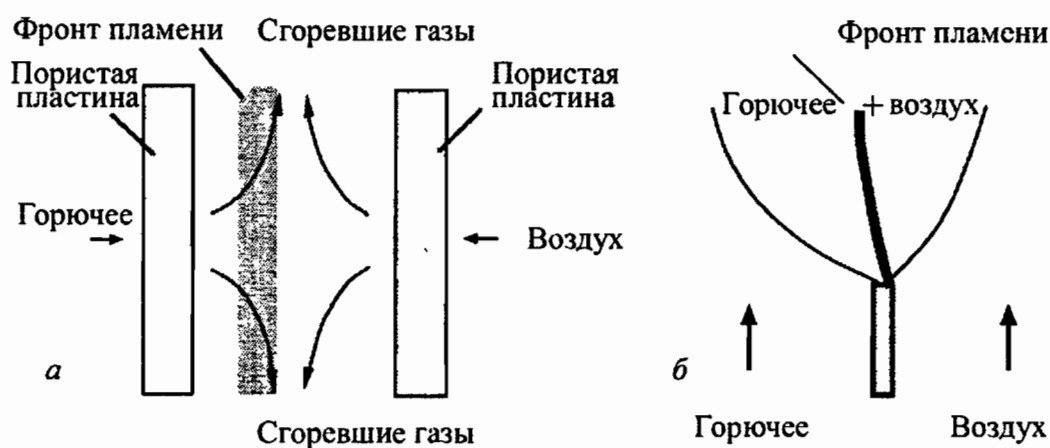


Рис. 1.2. Схематическая иллюстрация ламинарного пламени с противотоком (а) и с параллельными потоками (б) предварительно не перемешанной смеси

Ламинарные пламена предварительно не перемешанной смеси. В случае ламинарных пламен предварительно не перемешанной смеси (в литературе употребляется также термин ламинарное диффузионное пламя) горючее и окислитель перемешиваются во время про-

цесса горения. Поток является ламинарным. Как видно из табл. 1.2, примерами таких пламен являются пламя свечи, керосиновой лампы и костра. Для исследований обычно используются две важные конфигурации ламинарных пламен: ламинарные пламена с противотоком и ламинарные пламена с предварительно не перемешанной смесью с параллельными потоками (рис. 1.2.).

Пламена с предварительно не перемешанной смесью имеют более сложную химию, чем пламена с предварительно перемешанной смесью, так как эквивалентное отношение Φ изменяется у них от нуля (воздух) до бесконечности (чистое горючее). В области, обогащенной горючим, происходит горение богатой смеси, а в области, обогащенной воздухом, происходит горение бедной смеси. Фронт пламени, который обычно характеризуется интенсивным свечением, располагается в зоне стехиометрической смеси, поскольку, как будет показано ниже, в этой зоне температура максимальна. В отличие от пламен с предварительно перемешанной смесью, пламена с предварительно не перемешанной смесью не распространяются самопроизвольно в сторону свежей непрореагировавшей смеси, и поэтому их нельзя охарактеризовать скоростью распространения ламинарного пламени.

Турбулентные пламена с предварительно не перемешанной смесью. В этом случае пламена с предварительно не перемешанной смесью горят в турбулентном потоке, и для турбулентности слабой интенсивности можно использовать концепцию микроламинарных пламен (см. гл. 13). По соображениям безопасности в промышленных горелках и установках используются главным образом пламена предварительно не перемешанной смеси. Несмотря на использование очень сложных и совершенных систем перемешивания горючей смеси, пламена предварительно не перемешанной смеси обладают желтым свечением из-за излучения частиц сажи, образующихся в результате химических реакций в зонах с богатой смесью.

Смешанные ламинарные пламена с предварительно перемешанной и не перемешанной смесью. Пламена данного типа часто используются для обогрева жилища и нагрева воды. Горючее и воздух предварительно перемешиваются, давая богатую смесь с $\Phi = 1,4$. Затем продукты горения богатой смеси, смешиваемые с окружающим воздухом для уменьшения сажеобразования, сгорают в пламени предварительно не перемешанной смеси. Миллионы устройств с такого рода пламенами используются на практике; в них сгорает около 30 % всего природного газа.

1.4. Задачи

Задача 1.1. а) Сколько кислорода (O_2) необходимо для стехиометрического горения метана (CH_4) и октана (C_8H_{18}) (найти молярное отношение и массовое отношение)? б) Каковы значения мольной

и массовой долей для стехиометрических смесей CH_4 и C_8H_{18} с воздухом? в) Сколько воздуха необходимо для приготовления одного моля смеси C_8H_{18} с воздухом с эквивалентным отношением $\Phi = 2/3$?

Задача 1.2. Необходимо взорвать сейф. Сейф, который имеет объем 100 дм^3 , наполняется смесью 5 дм^3 водорода с воздухом ($T = 298 \text{ К}$). Для того чтобы избежать шума, сейф погружается в холодное озеро ($T = 280 \text{ К}$), затем смесь поджигается. Давление внутри сейфа до поджига смеси — 1 бар. Процесс можно рассматривать как изохорический (процесс при постоянном объеме).

а) Сколько молей газа находится в сейфе до зажигания? Каковы значения мольных долей водорода, кислорода и азота? Какова величина средней молярной массы? б) Сколько молей газа осталось в сейфе после сгорания при условии, что водород был целиком израсходован, а образовавшаяся вода полностью сконденсировалась? в) Какова величина давления спустя значительное время после зажигания? Каково теперь значение средней молярной массы? Тяжелее или легче стал сейф после зажигания?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАМЕН

Компьютерное моделирование (детально рассматривающееся в последующих главах) становится все более важным элементом исследования процессов горения и проектирования различных устройств, использующих процесс горения. Можно ожидать, что его роль будет возрастать и в дальнейшем. По мере того как предсказания численного моделирования становятся все более детальными, для сравнения с итогами численных расчетов требуется использовать результаты все более и более тонких экспериментов. Это необходимо по следующему ряду причин.

1. Сравнение с экспериментом позволяет выявить новые неизвестные химические реакции и физические явления. Именно такое последовательное сравнение результатов численного моделирования с экспериментом и является основой прогресса исследований процессов горения.

2. Для получения приближенных решений за приемлемое время необходимо построить модельную систему уравнений, в которой некоторые члены должны быть исключены или упрощены. Только опыт, приобретаемый при сравнении результатов предсказаний численных расчетов с экспериментом, позволяет определить, какой член может быть исключен из системы уравнений, поскольку его вклад в конечный результат пренебрежимо мал.

Вообще говоря, эксперименты предоставляют необходимые измерения, которые дают возможность критически проверить предсказания, получаемые в расчетах, в частности скорость, температуру и концентрацию компонентов. В прошлом прогресс в области исследования процессов горения был связан с результатами, получаемыми прямым зондированием пламен различными устройствами. По мере того как модели становятся все более и более совершенными, количество деталей, предсказываемых моделью, возрастает. Соответственно, необходимы и все более детальные эксперименты для понимания фундаментальных физических и химических аспектов горения, которые, в свою очередь, затем будут включены в более совершенную модель.

В настоящее время оптическая диагностика пламен является основным экспериментальным методом для получения результатов, сравниваемых с моделью. В частности, развитие методов лазерной спектроскопии привело к значительному прогрессу в области исследования процессов горения (см. [Eckbreth, 1996; Thome, 1988; Wolfrum, 1986,

1998; Komra et al., 1993]). Применение лазерных методов требует специфических знаний в области молекулярной физики и спектроскопических методов, что выходит далеко за рамки настоящей книги. Целью данной главы является демонстрация того, как диагностические методы позволяют получить результаты, которые можно сравнить с результатами моделирования.

Состояние реагирующей газовой смеси в заданной точке пространства полностью описывается, если известны скорость потока v , температура T , давление p и мольные доли x_i или массовые доли w_i .

Здесь будут приведены примеры высокого пространственного и временного разрешения современных методов, что часто позволяет определять двумерные (а в будущем и трехмерные) массивы этих переменных. К тому же наблюдается тенденция к использованию и развитию оптических методов диагностики, которые, в отличие от традиционных методов контактного зондирования, не возмущают реагирующую систему.

2.1. Измерения скорости

Измерение скоростей газовых потоков обычно называют анемометрией. Простейшим устройством для измерения скорости потока является проволочный термоанемометр. В этом методе тонкая платиновая проволочка располагается так, что ее ось перпендикулярна направлению потока. Температура проволочки поддерживается выше температуры газа путем нагрева электрическим током. Теплопередача от проволочки в газовый поток связана со скоростью последнего. Недостатком метода проволочной термоанемометрии является то обстоятельство, что изменения или флуктуации температуры или состава газовой смеси интерпретируются как изменения скорости потока. При более высоких температурах проволочка действует каталитически на смесь горючего с воздухом. Несмотря на эти ограничения, метод проволочной термоанемометрии был основным методом измерения скорости потока в пламенах. Он лежит в основе целой отрасли промышленности по производству электронных регуляторов массовых потоков горючего, воздуха и других газов.

В методе доплеровской лазерной анемометрии (называемом также лазерным доплеровским измерением скорости) в поток вводятся частицы. Как и в случае любых частиц, рассеивающих свет, сохранение количества движения (импульса) приводит к эффекту Доплера, т.е. к слабому сдвигу частоты рассеянного света.

При смешивании рассеянного света с опорным излучением лазера небольшая разница в частотах может быть легко измерена, и эта разница пропорциональна скорости частиц, введенных в поток. При использовании пересекающихся потоков лазерного излучения в зоне

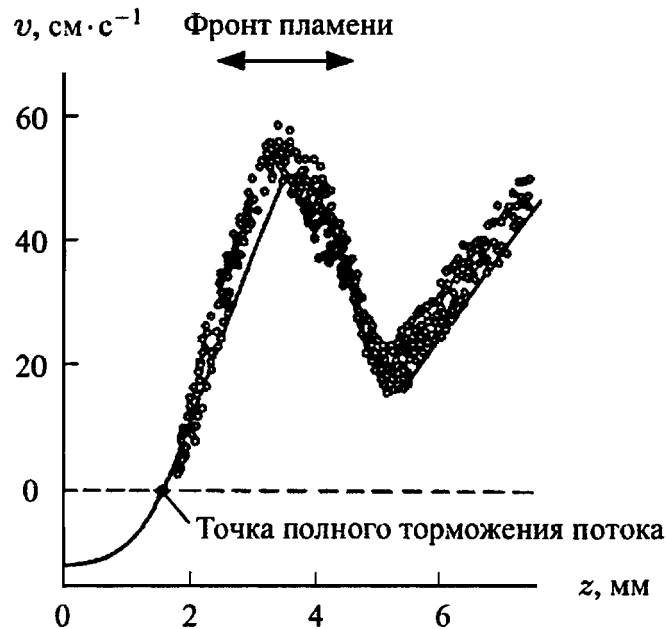


Рис. 2.1. Измерения скорости потока при помощи слежения за частицами (точки) и вычисленные скорости в пламени с противотоком с предварительно не перемешанной смесью: горючее поступает в точке $z = 0$, воздух — в точке $z = \infty$

пересечения определяются направление и скорость потока, что обеспечивает высокое пространственное разрешение. Как и другие методы, применяющие пробные частицы, лазерная доплеровская анемометрия измеряет скорости частиц. Скорости газа и пробных частиц почти равны друг другу до тех пор, пока отношение «сопротивление частиц / инерция частиц» ($C_d d^2 / \rho d^3$) достаточно велико. Это требование диктует необходимость введения субмикронных частиц. Согласно теории Ми при $(d/\lambda) > 1$ интенсивность рассеянного на частицах света пропорциональна d^2 . Как показали эксперименты, частицы диаметром в один микрон являются вполне приемлемым компромиссом для дозвуковых потоков.

В методе пробных частиц в поток вводятся частицы с размерами порядка 1 мкм. Следы от них регистрируются фотографически при достаточно длительной экспозиции. В этом случае можно измерить и скорость потока, и даже поле скоростей. На рис. 2.1 проведено сравнение скоростей потока, измеренных методом пробных частиц [Tsuji, Yamaoka, 1971], и рассчитанных скоростей потока ([Dixon-Lewis, 1985], см. также гл. 9) в пламени с противотоком с предварительно не перемешанной смесью. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, рисунок демонстрирует, что данный метод является вполне надежным для измерения скоростей потока. Его разновидностью является метод измерения скорости изображения частиц, в котором для освещения частиц используется тонкий, плоский луч от импульсного лазера. Благодаря повторяющимся импульсам лазерного излучения изображения частицы представляют собой яркие точки, смещенные в пространстве. Указанное смещение связано со ско-

ростью потока. В работе [Mungal et al., 1995] дан обзор этого метода и продемонстрировано его использование для случая турбулентных реагирующих потоков.

2.2. Измерения плотности

Обычно плотность ρ (или концентрация $c = \rho/M$) определяется из уравнения состояния идеального газа, если измерены величины температуры и давления.

Прямое измерение плотности может быть осуществлено при помощи измерения экстинкции лазерного луча, вызванной поглощением и рассеянием при его прохождении сквозь исследуемую среду. В соответствии с законом Ламберта–Бугера–Бера [Atkins, 1996] поглощение A выражается следующим соотношением:

$$A = \lg \frac{I_{\text{эк}}}{I_{\text{лаз}}} = lc_i\sigma_{i,\text{эк}},$$

где l — расстояние, пройденное лучом в исследуемом образце; c_i — концентрация; $\sigma_{i,\text{эк}}$ — коэффициент поглощения; $I_{\text{эк}}/I_{\text{лаз}}$ — отношение интенсивности излучения после прохождения расстояния l в поглощающей среде к начальной интенсивности лазерного луча. Когда это отношение близко к единице (прозрачные среды) или к нулю (непрозрачные среды), трудно осуществить точные измерения для заданной величины l . Однако если можно зафиксировать длину l или концентрацию c_i , то измерение поглощения позволяет произвести восстановление поля концентраций [Nguyen et al., 1993] или разработать систему зондирования отношения горючее/окислитель [Mongia et al., 1996].

Современные оптические методы измерения плотности основаны на лазерном рэлеевском рассеянии. Рэлеевский режим рассеяния света имеет место, когда диаметр частицы d значительно меньше длины волны излучения лазера λ ($d/\lambda < 1$) (аналогично пределу Ми, используемому для лазерной доплеровской анемометрии). Для лазеров, излучающих видимый свет, рэлеевский режим справедлив для частиц с размерами от субмикронных (частицы табачного дыма, тумана, сажи) до молекулярных. Сама возможность видеть луч лазера в атмосфере является следствием слабого упругого рассеяния света. Опыт показывает, что значительная часть наблюдаемого света обусловлена рассеянием в режиме Ми на твердых аэрозольных частицах, а остальная часть — рэлеевским рассеянием (т.е. упругим рассеянием) света на молекулах. Интенсивность рассеянного света $I_{\text{рас}}$ пропорциональна концентрации рассеивающих частиц:

$$I_{\text{рас}} \simeq I_{\text{лаз}} l \Omega \eta \sum_i c_i \sigma_{i,\text{рас}}, \quad (2.1)$$

где $I_{\text{лаз}}$ — начальная интенсивность излучения лазера; l — расстояние, пройденное лазерным лучом в пламени (обычно порядка 1 мм); Ω — телесный угол, в котором детектируется излучение; η — квантовая

эффективность детектора (обычно $\sim 0,1$); $\sigma_{i,рас}$ — сечение рассеяния частиц или молекул. Для типичных условий (см. рис. 2.3) отношение температур несгоревшего и сгоревшего газов порядка $1/7$, что ведет к уменьшению концентрации c_i и, следовательно, $I_{рас}$ приблизительно в семь раз.

В сжимаемых потоках, когда давление и температура могут быть неизвестны, по рэлеевскому рассеянию по-прежнему определяют плотность, которая может использоваться для сравнения с результатами численного моделирования. Сечения рэлеевского рассеяния молекул каждого газа строго индивидуальны. Так, сечение рассеяния метана в 2,4 раза больше, чем сечение рассеяния воздуха. Поэтому при помощи рэлеевского рассеяния можно определить отношение горючее/окислитель для метано-воздушной смеси. В подобного рода измерениях как воздух, так и горючее фильтруются для того, чтобы исключить влияние рассеяния в режиме Ми на нежелательных частицах на результаты определения поля температуры по рэлеевскому рассеянию. Рассеяние на частицах сажи может быть сравнимо с рассеянием на молекулах газа и даже существенно превосходить его.

Аналогично рассеянию в режиме Ми, используемому в лазерной доплеровской анемометрии, частота света, рассеянного в режиме рэлеевского рассеяния, несколько отличается от частоты лазерного излучения из-за движения молекул газа и взвешенных частиц. Поскольку молекулы совершают хаотическое движение, в конечном итоге ширина спектральной линии рассеянного света определяется скоростью хаотического движения и, следовательно, температурой (и плотностью) молекул. Кроме того, если молекулы газа (или аэрозольные частицы) все вместе совершают направленное движение, можно определить средний доплеровский сдвиг, что позволяет найти скорость потока.

Значительный прогресс был достигнут в результате использования перестраиваемых лазеров, в которых частота лазерного излучения может быть сделана равной частоте поглощения на определенной линии поглощения. Рассеянный свет без доплеровского смещения поглощается специальным фильтром, а свет, частота которого изменилась за счет доплеровского смещения, проходит через фильтр и измеряется. В ранних работах в этой области в качестве фильтра использовались пары йода. Примеры применения фильтруемого рэлеевского рассеяния приведены в работах [Grimstead et al., 1996; Shirley и Winter, 1993; Mach и Varghese 1998].

2.3. Измерения концентрации

Метод отбора проб. Этот метод часто используется в диагностике процессов горения для измерения состава. Пробоотборник вводится внутрь исследуемой системы. Стенки пробоотборника охлаждаются

так, чтобы остановить протекание химических реакций в пробе смеси внутри трубки пробоотборника (что часто называют замораживанием реакций). «Замороженная» проба затем анализируется для определения ее состава с помощью самых разнообразных методов. И если больших сомнений относительно однозначности результатов химического анализа обычно нет, существуют большие сомнения относительно того, насколько состав охлажденной пробы соответствует составу реагирующей смеси в том месте, где располагался пробоотборник, в его отсутствие.

Часто предполагается, что весьма важные для процессов горения радикалы, такие как OH , O и H , перестают реагировать внутри охлаждаемого пробоотборника. Однако, как будет показано ниже, реакции радикалов обычно имеют низкие энергии активации и, следовательно, охлаждение исследуемой смеси (без уменьшения давления) не оказывает на них существенного влияния. Кроме того, времена реакции часто оказываются существенно короче времени охлаждения смеси. Таким образом, даже для стабильных компонентов может наблюдаться значительная разница в результатах оптических измерений и измерений методом отбора проб (см., например, [Nguyen et al., 1993]). В любом случае возрастающие требования к численному моделированию приводят к необходимости измерения реагирующих компонентов непосредственно в зоне пламени. Для этих целей наиболее подходят различные лазерные методы диагностики.

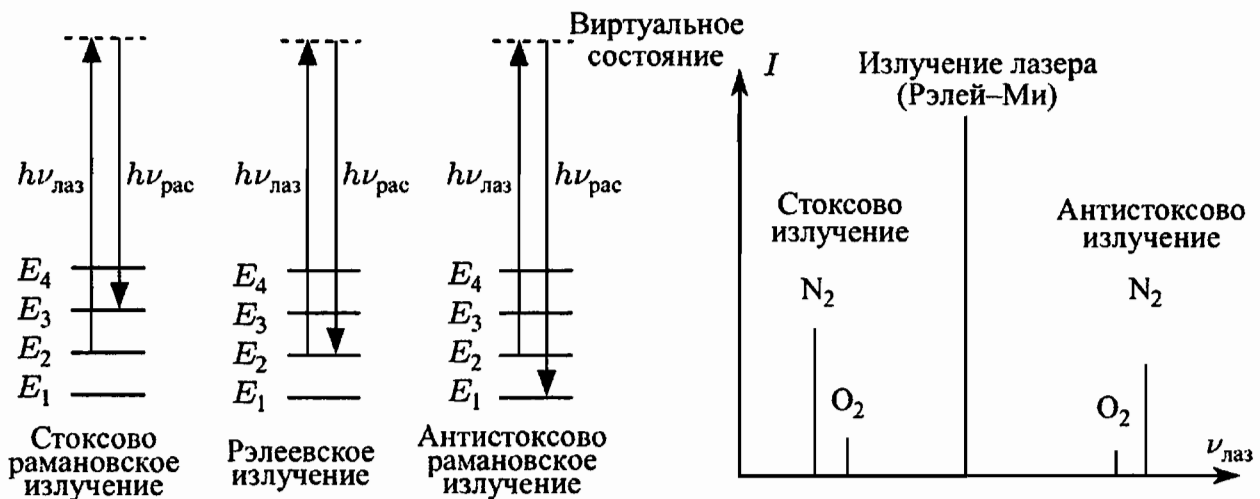


Рис. 2.2. Иллюстрация основных процессов рэлеевской и рамановской спектроскопии и результирующего рамановского спектра: E_i — колебательные уровни рассматриваемой молекулы, $h\nu_{\text{лаз}}$ — энергия фотона лазерного излучения, $h\nu_{\text{рас}}$ — энергия рассеянного фотона (h — постоянная Планка, $\nu_{\text{лаз}}$ — частота излучения лазера)

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). Как показано на рис. 2.2, процесс рассеяния можно рассматривать как процесс поглощение фотона лазерного излучения молекулой, что ведет к ее возбуждению на некоторый высокий виртуальный

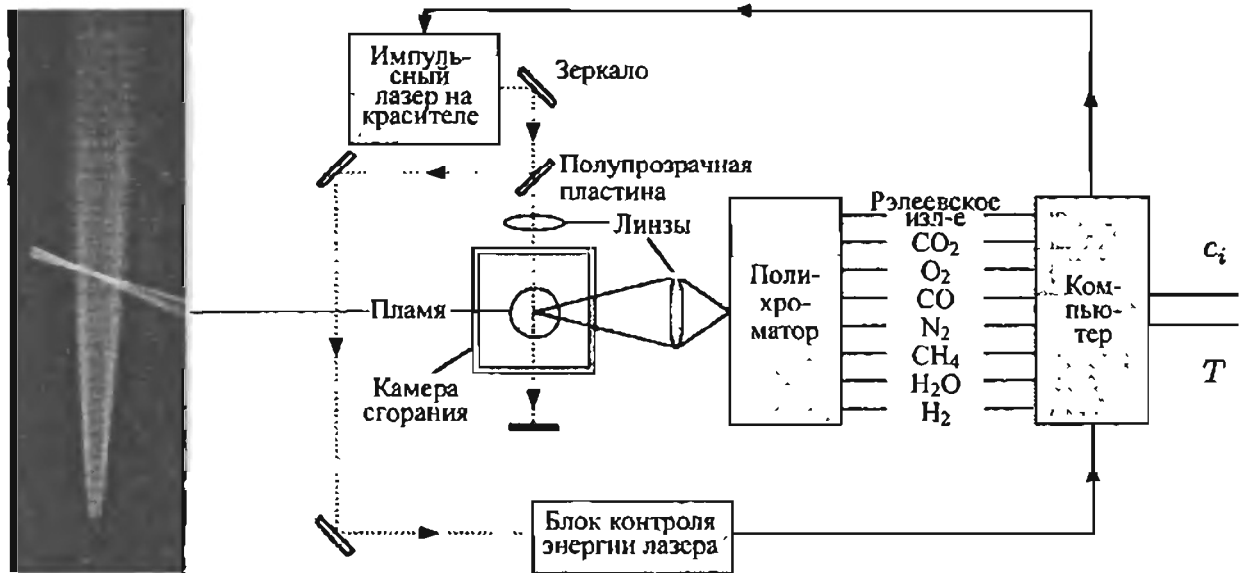


Рис. 2.3. Экспериментальная установка для определения временных зависимостей концентрации и температуры при помощи рамановской и рэлеевской спектроскопии [Masri et al., 1988]

уровень, имеющий короткий период полупревращения — порядка 10 фемтосекунд. В случае рэлеевского рассеяния фотон переизлучается и молекула возвращается в исходное состояние. Из виртуального возбужденного состояния молекула не обязательно переходит в основное невозбужденное состояние. В таком случае излученный фотон имеет меньшую (или большую) энергию, чем поглощенный фотон лазерного излучения. Этот неупругий процесс называется стоксовым (или антистоксовым) рамановским (комбинационным) рассеянием. В любом случае разность энергий фотона лазерного излучения и переизлученного фотона пропорциональна разности энергий соседних колебательных уровней E_i . Поскольку эта величина индивидуальна для каждой молекулы, частоты излучения отдельных молекул после комбинационного рассеяния несколько отличаются. При помощи спектрометра можно легко отстроить каждую длину волны и измерить интенсивность излучения комбинационного рассеяния. Как и в случае рэлеевского рассеяния, интенсивность излучения комбинационного рассеяния пропорциональна концентрации (сечения комбинационного рассеяния приведены в работе [Eckbreth, 1996]).

Возможны даже одновременные измерения различных компонентов (например, N_2 , CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , H_2O , H_2 , см. [Dibble et al., 1987]), а также двумерные измерения (например, в турбулентных потоках, см. [Long et al., 1985]).

Процесс комбинационного рассеяния (рамановского рассеяния) мог бы быть методом, применимым для исследования практически любых процессов горения, если бы не основное физическое ограничение: сечение комбинационного рассеяния очень мало (приблизительно в 2000 раз меньше, чем сечение рэлеевского рассеяния). Лишь появление мощных лазеров позволило использовать данный эффект для

диагностики процессов горения. Однако и в этом случае только компоненты с концентрацией выше 1 % можно надежно диагностировать. Несмотря на указанные ограничения, именно метод комбинационного рассеяния позволил существенно продвинуться по пути лучшего понимания процессов горения даже в очень сложных условиях (но без сажеобразования).

Когерентная антистоксова рамановская спектроскопия (КАРС). Когерентная антистоксова рамановская спектроскопия тесно связана со спектроскопией комбинационного рассеяния. В этом методе помимо накачивающего лазерного излучения с частотой $\nu_{\text{накач}}$ излучается дополнительное стоксово излучение с частотой $\nu_{\text{сток}}$ (рис. 2.4). Взаимодействие лазерного излучения с молекулами генерирует излучение с частотой $\nu_{\text{КАРС}} = 2\nu_{\text{накач}} - \nu_{\text{сток}}$ (рис. 2.4).

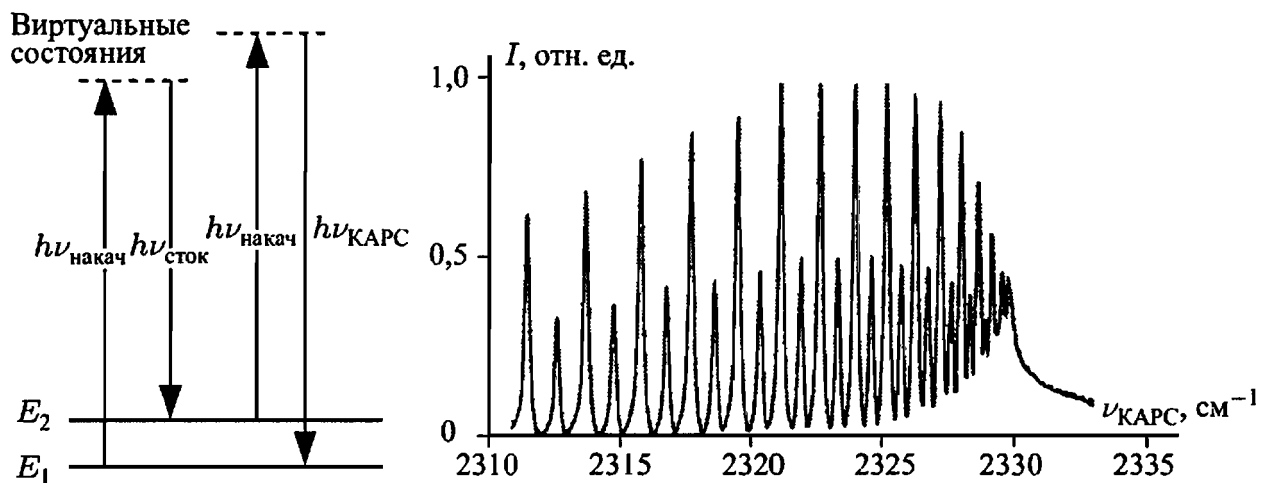


Рис. 2.4. Иллюстрация КАРС-процесса и экспериментальный спектр $I = f(\nu_{\text{КАРС}})$ азота (N_2) при $T = 1826$ К, полученный сканированием частоты $\nu_{\text{сток}}$ [Farrow et al., 1982]

Физические процессы, лежащие в основе этого метода, слишком сложны, чтобы рассматривать их в деталях в рамках данной книги (см., например, [Eckbreth, 1996; Thorne, 1988]). Частота накачивающего лазерного излучения обычно поддерживается постоянной, а частота стоксова излучения изменяется таким образом, что сканируются различные энергетические уровни молекул. Из формы спектрального распределения можно надежно определить температуру, а из спектральных интенсивностей — концентрации компонентов.

Основным преимуществом КАРС является тот факт, что три лазерных пучка (два накачивающих и один стоксов) должны совпасть. Специальные геометрические конфигурации позволяют достичь высокого пространственного разрешения [Eckbreth, 1996], а высокое временное разрешение может быть получено при использовании импульсных лазеров.

Вторым основным преимуществом метода КАРС является высокая интенсивность генерируемого сигнала. Этот сигнал, представляю-

щий собой когерентный лазерный пучок, легко детектируется в потоках с гетерогенной фазой, в пламенах с сажей и в потоках с интенсивным фоновым излучением (при получении алмазных пленок, см. [Vertagnoli, Lucht, 1996]).

Несмотря на интенсивный полезный сигнал, метод КАРС обладает тем недостатком, что обработка измеренного КАРС спектра достаточно нетривиальна. Стоимость метода также высока.

Лазерно-индуцированная флюоресценция (ЛИФ). В этом методе излучение перестраиваемого лазера используется для селективного возбуждения электронных состояний молекул (см. [Wolfrum, 1986]). При переходе в новое состояние электронная структура молекул изменяется. Разность энергий между основным и возбужденным состояниями обычно относительно велика. Поэтому необходимо использовать достаточно коротковолновое (ультрафиолетовое) излучение. Переход возбужденной молекулы в более низкое энергетическое состояние сопровождается излучением света (флюоресценцией) различной частоты $\nu_{\text{ЛИФ}}$ (рис. 2.5).

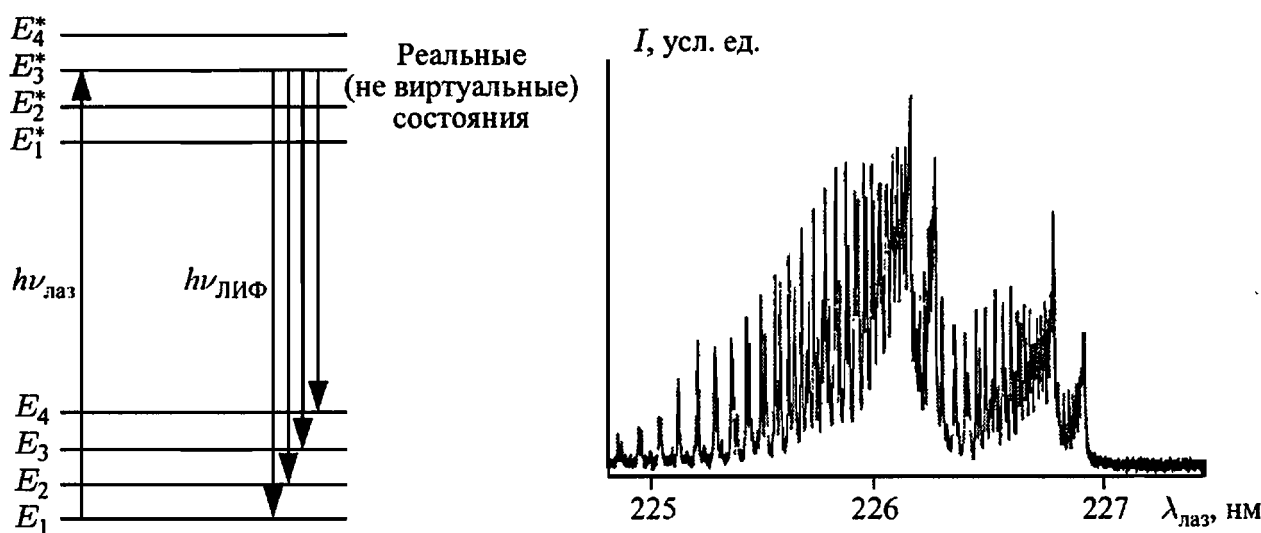


Рис. 2.5. Основные процессы ЛИФ: E_i^* — колебательные уровни электронно-возбужденной молекулы, E_i — колебательные уровни в основном электронном состоянии, $\nu_{\text{лаз}}$ — частота лазерного излучения, $\nu_{\text{ЛИФ}}$ — частота излучения флюоресценции. Спектр возбуждения NO при $T = 300$ K, полученный путем перестройки частоты $\nu_{\text{лаз}}$ [Westblom, Alden, 1989]

Полная флюоресценция регистрируется при помощи установки, изображенной на рис. 2.6, если перестраивается накачивающий лазер (спектры возбуждения), а спектрально разрешенная флюоресценция — при фиксированной частоте излучения накачивающего лазера (спектры флюоресценции). Преимуществами метода ЛИФ-спектроскопии являются его высокие чувствительность и селективность, поскольку сечение флюоресценции обычно в миллион раз больше, чем сечение рэлеевского рассеяния. Трудность применения

ЛИФ-спектроскопии заключается в необходимости иметь в исследуемых атомах и молекулах электронные переходы, которые может возбудить лазер. Благодаря высокой чувствительности ЛИФ-спектроскопии можно измерить многие промежуточные продукты, концентрации которых очень малы (например, H, O, N, C, OH, CH, CN, NH, HNO, SH, SO, CH₃O и т.д.).

Весьма привлекательна возможность пространственного двумерного измерения в ЛИФ-спектроскопии. В этом случае используется тонкий световой поток, что обеспечивает высокое пространственное разрешение (возможны и трехмерные измерения с использованием нескольких световых потоков). Флюоресценция измеряется двумерным детектором (фотодиодной матрицей), сигнал запоминается в электронном виде, и данные последовательно обрабатываются (рисунки 2.6 и 2.7; см. также [Hanson, 1986]).

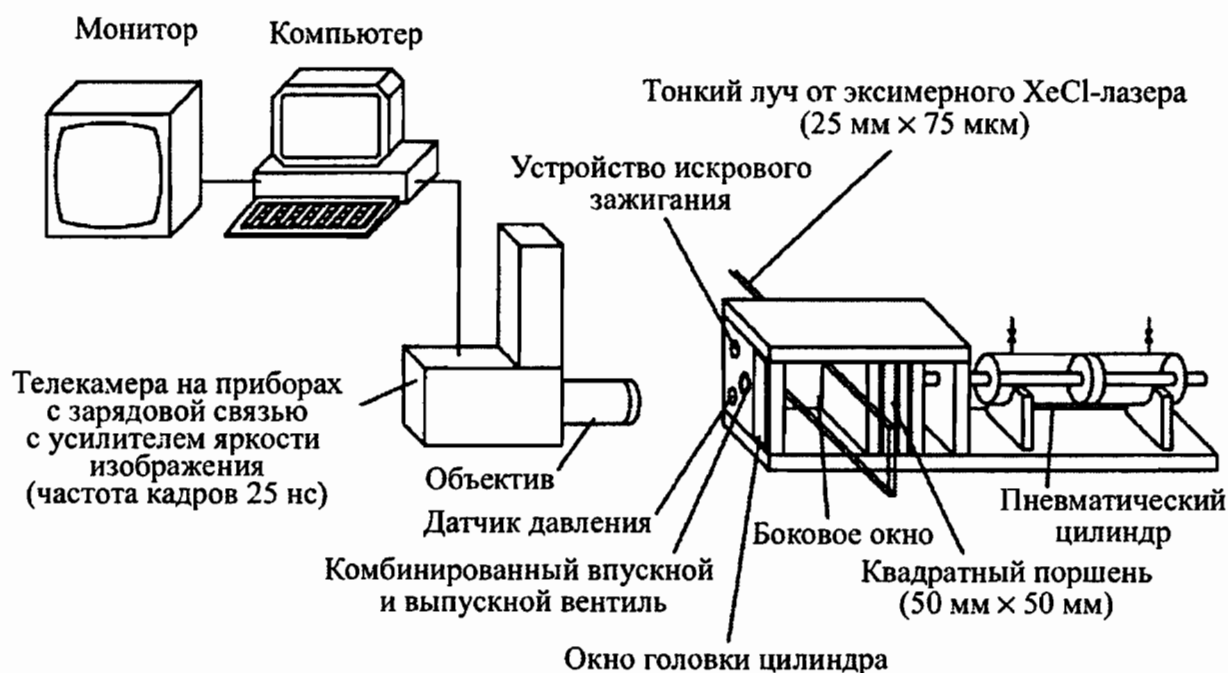


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки для ЛИФ-спектроскопии с двумерным световым потоком [Becker et al., 1991]. Световой поток проходит сквозь боковое окно модельного прямоугольного поршневого двигателя, а лазерно-индуцированная флюоресценция измеряется около головки цилиндра

Специфической областью применения данной методики являются мгновенные измерения турбулентных пламен (см. главы 12–14) при помощи коротких световых импульсов (обеспечивающих высокое временное разрешение). Измерения ЛИФ-спектроскопическим методом частиц OH при помощи двумерного потока лазерного излучения в модельном карбюраторном двигателе (двигатель Отто) показаны на рис. 2.7 [Becker et al., 1991]. Отчетливо видна турбулентная природа процесса горения. Если в топливо (или воздух) добавить флюоресцирующие молекулы (NO₂, NO, CO, ацетон, ацетальдегид), можно получить дополнительную информацию о температурах и областях,

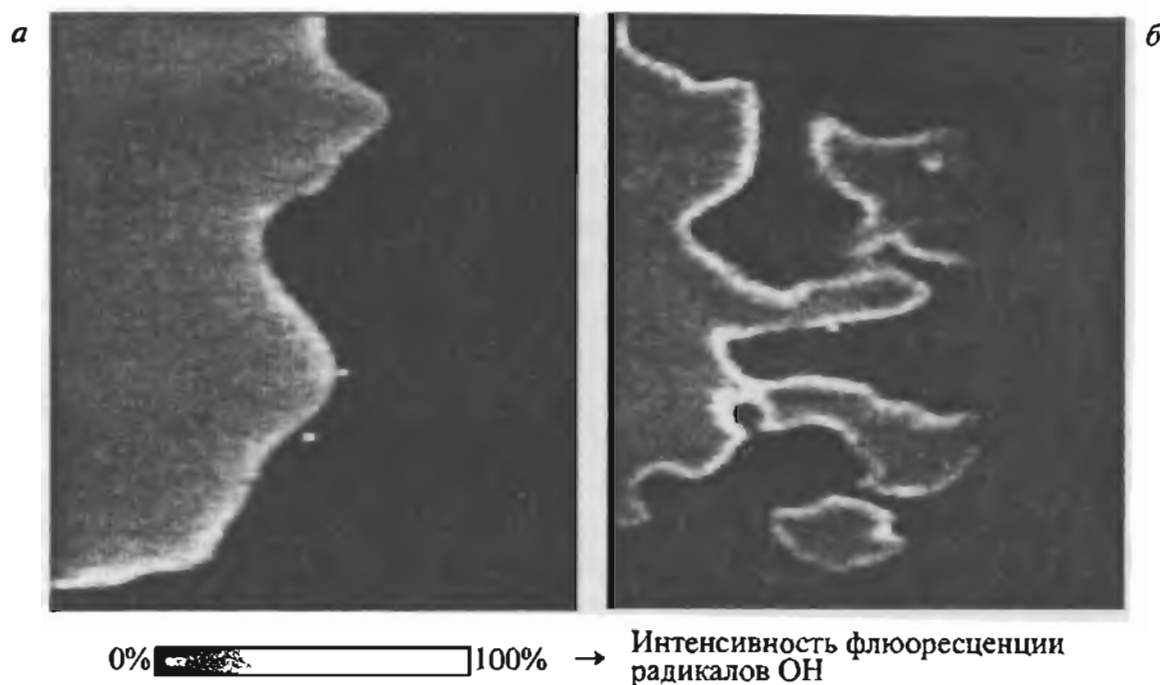


Рис. 2.7. Измерения ЛИФ радикалов ОН двумерным световым потоком толщиной ~ 50 мкм в модельном карбюраторном двигателе (см. рис. 2.6) для слабой (а) и сильной (б) турбулентности. В последнем случае отчетливо видно погасание пламени, приводящее к эмиссии несгоревших углеводородов [Becker et al., 1991]

содержащих горючее либо свободных от него (см., например, [Paul et al., 1990; Tait, Greenhalgh, 1992; Lozano et al., 1992; Bazil, Stepowski, 1995; Wolfrum, 1998]).

Обычно измерения концентраций носят качественный характер, поскольку калибровать их очень сложно из-за столкновительного тушения (релаксации молекул после столкновений с другими молекулами; см., например, [Wolfrum, 1986]). Для количественных измерений требуется иметь обширный массив калибровочных данных. Тем не менее в некоторых случаях можно осуществить количественные измерения, как это показано на рис. 2.8. В частности, на рисунке приведены абсолютные концентрации ОН и NO и относительная концентрация СН. Даже измерение относительной концентрации дает ценную информацию о форме и местоположении профиля концентрации СН.

2.4. Измерения температуры

Термопары. Распределение температуры может быть достаточно просто измерено при помощи термопар, представляющих собой соединение (обычно спай) разнородных электропроводящих элементов (как правило, из металлических проводников, реже из полупроводников). Если контакты проводящих элементов, образующих термопару, находятся при разных температурах, то в цепи термопары возникает

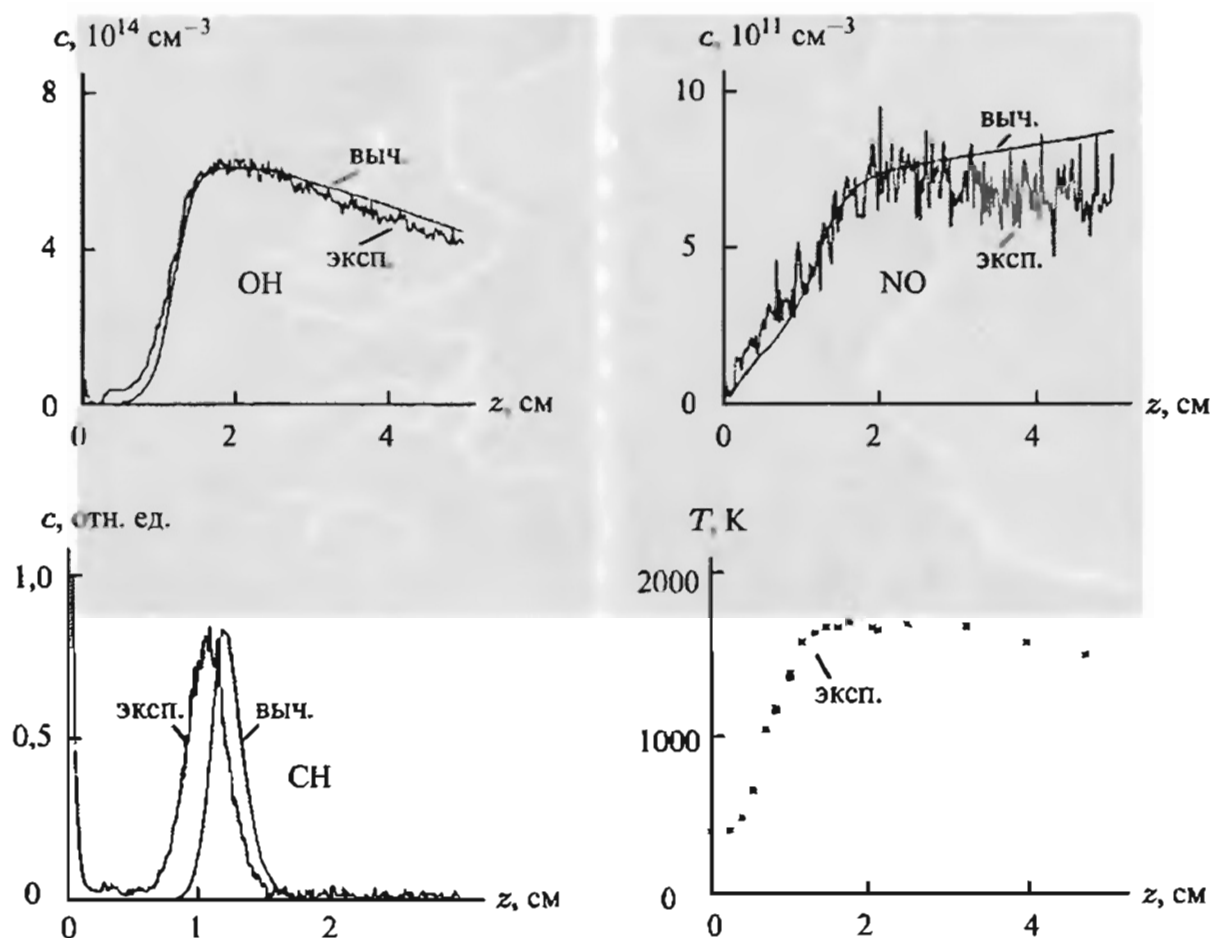


Рис. 2.8. Измерения методом ЛИФ-спектроскопии профилей температуры, абсолютных концентраций OH и NO и относительной концентрации частиц CH (для которых нет калибровки) в плоском ламинарном метано-воздушном пламени предварительно перемешанной смеси при давлении $p = 40$ мбар [Heard et al., 1992]. Расчеты выполнены по механизму реакций, аналогичному представленному в гл. 6

ЭДС (термо-ЭДС), величина которой однозначно определяется температурами горячего и холодного контактов и природой материалов, примененных в качестве термоэлектродов. Обычно, в зависимости от интервала температур, используются комбинации различных металлов (например, платина/платина-родий или вольфрам/вольфрам-молибден).

Основным недостатком метода является то, что он измеряет температуру контакта металл-металл, которая затем должна быть соотнесена с температурой окружающего газа. Поэтому измеряемая температура (т.е. температура контакта проводящих элементов) может сильно (на сотни градусов) отличаться от температуры окружающего газа. Баланс энергии будет включать вклад от каталитической реакции на поверхности термопары, теплопередачу от проводящих элементов к обычно керамической основе термопары, излучение из проводящих элементов, теплопроводность и конвекцию из газовой фазы к проводящим элементам (см. [Fristrom, 1995]). Тем не менее метод легко использовать, он недорог и может быть применен для количе-

ственных измерений. Сравнение между термодарными измерениями и измерениями методом оптической термометрии представлено в работе [Rumminger et. al, 1996].

Метод обращения линий Na. В этом методе в реагирующую систему вводят Na-содержащие соединения. Атомы натрия могут поглощать или (при высоких температурах) излучать желтый свет. Излучение введенных атомов натрия исчезает на фоне излучения абсолютно черного тела, если они имеют точно такую же температуру, как и температура последнего. Если их температура выше температуры абсолютно черного тела, то они излучают больше света, чем поглощают, а если ниже, то они поглощают больше света, чем излучают. Появление детекторов на основе диодных матриц существенно улучшило регистрацию такого поглощения либо излучения [Gaydon, Wolfhard, 1979]. Схема соответствующей экспериментальной установки представлена на рис. 2.9, а результаты измерений температуры с использованием этого метода и результаты измерения концентраций, полученные масс-спектроскопическим методом, в богатых ламинарных пламенах предварительно перемешанной смеси ацетилен/кислород/аргон низкого давления показаны на рис. 2.10.

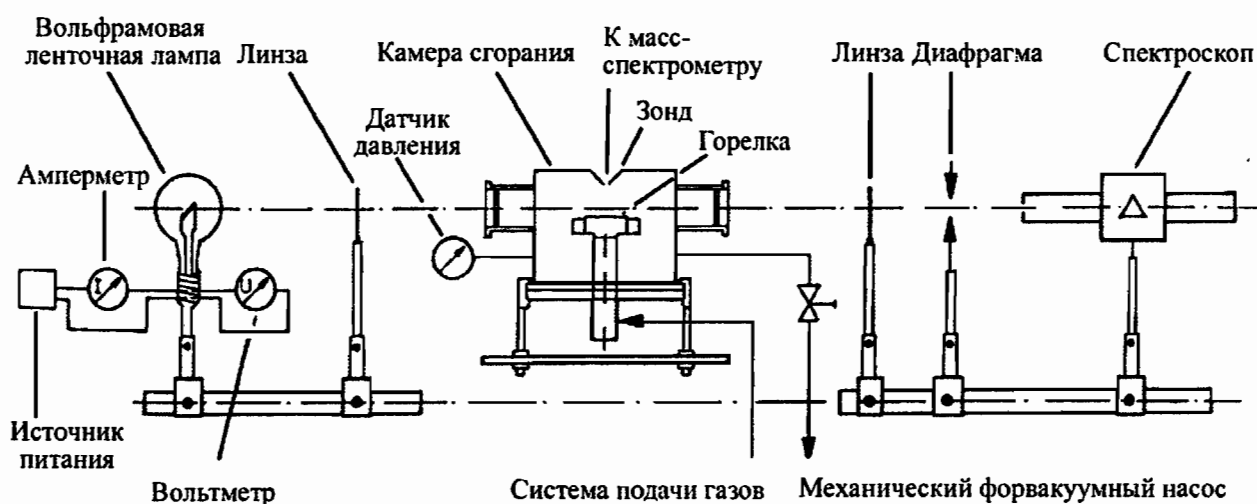


Рис. 2.9. Схема экспериментальной установки для измерения температур (методом обращения линий Na) и концентраций (масс-спектрометрическим методом, методом отбора проб и по поглощению OH) в ламинарном плоском пламени предварительно перемешанной смеси низкого давления [Warnatz et al., 1983]

Когерентная антистоксова рамановская спектроскопия. Температуры и концентрации различных частиц могут быть измерены более точно с помощью КАРС-метода. Полученные спектры высокого разрешения можно сравнить со спектрами, рассчитанными теоретически, исходя из молекулярных свойств рассматриваемых частиц. Температура и концентрация в расчетах варьируются до достижения наилучшего совпадения с экспериментальными измерениями.

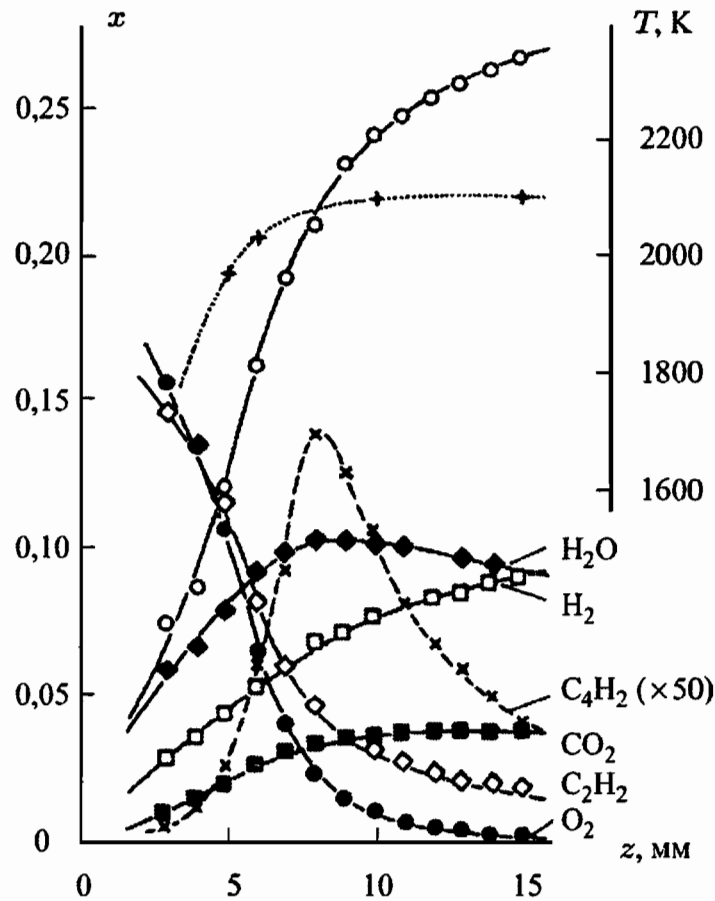


Рис. 2.10. Мольные доли (измеренные методом масс-спектропии) и температуры (определенные методом обращения линий натрия) в плоском ламинарном пламени предварительно перемешанной смеси ацетилен/кислород/аргон низкого давления [Warnatz et al., 1983]

Преимуществами метода являются его высокие пространственное (около 1 мм^3) и временное (около 10 нс) разрешения, а недостатками можно считать высокую стоимость и сложность получения конечных результатов, связанную главным образом с нелинейностью зависимости сигнала от интенсивности лазерного излучения и концентрации исследуемых частиц [Sick et al., 1991].

Лазерно-индуцированная флуоресценция. Селективное возбуждение различных уровней энергии молекул (например, радикалов OH) можно использовать для определения функции распределения заселенности уровней энергии молекул. В предположении, что функция распределения — бoльцмановская, можно определить температуру (см., например, [Eckbreth, 1996; Thorne, 1988]). Необходимо принимать во внимание потери энергии лазерного луча и самопоглощение излучения флуоресценции, выходящего из зоны лазерного возбуждения [Rumminger et al., 1996].

В ряде случаев в поток вводились флуоресцирующие соединения. В работе [Seitzmann et al., 1985] добавляли NO и выполняли ЛИФ-термометрию этой молекулы. Было показано, что NO оказывает пренебрежимо малое воздействие на процесс горения.

2.5. Измерения давления

В пламенах с дозвуковым потоком в открытом объеме (например, пламя свечи, горелки или факела) давление почти постоянно. В случае пламен с потоком в замкнутом объеме (например, пламя в камере сгорания или топочной камере) давление часто также постоянное, но с небольшим градиентом, который обеспечивает дозвуковой поток и который необходимо учитывать при определении ускорения потока. Эти средние давления удобно измерять при помощи обычных жидкостных или электронных манометров.

Весьма часто в процессах горения давление изменяется со временем (например, в поршневом двигателе или импульсных камерах сгорания). Такие изменения давления обычно измеряют при помощи пьезоэлектрических датчиков давления, вмонтированных в стенку камеры. Они представляют собой кварцевый кристалл, который изменяет свои электрические свойства в зависимости от деформации, вызванной изменением давления. Неявно предполагается, что давление, измеренное у стенки, близко к давлению вдали от стенки камеры. Это предположение справедливо в случае, когда характерное время изменения давления гораздо больше времени, в течение которого звуковая волна пересекает камеру. Даже в случае, когда давление однородно, могут наблюдаться значительные вариации плотности, поскольку температура за фронтом пламени обычно гораздо выше температуры перед ним. Несмотря на эти значительные вариации плотности, поток все еще несжимаем до тех пор, пока квадрат числа Маха M мал по сравнению с единицей, т.е. поток, для которого $M^2 \ll 1$, несжимаем даже при наличии значительных вариаций плотности.

Когда число Маха достигает единицы или превышает ее, поток сжимаем. В случае сжимаемых потоков желательно проводить оптические измерения давления, поскольку пространственные и временные вариации давления, скорости, температуры и плотности существенны, а контактные методы сильно возмущают поток. Давление часто определяется из измерений температуры и плотности с помощью уравнения состояния идеального газа (см., например, [Hanson et al., 1990; McMillin et al., 1993]).

2.6. Измерения размера частиц

При горении многофазных систем (горение аэрозолей, угольной пыли, горение с сажеобразованием) не только скорость, температура и концентрация, но и размеры частиц топлива (частиц угля или капель) и их распределение по размерам весьма важны. В этом случае методы лазерной спектроскопии также применимы. Обычно используется рассеяние в режиме Ми (см. §1.1), т.е. рассеяние света частицами, размер которых превышает длину волны зондирующего

излучения [Arnold et al., 1990a; Subramanian et al., 1995]. Размеры аэрозольных частиц топлива и частиц угля как правило находятся в интервале $1 \div 100$ мкм. Дифракция и рассеяние пучка лазерного излучения ансамблем подобных частиц могут быть использованы для получения функции распределения по размерам. Такая методика называется дифракцией ансамбля и лежит в основе удачных промышленных приборов (см., например, [Harville, Holve, 1997]).

Для жидкостей методика, основанная на преломлении света, прошедшего сквозь каплю (эффект линзы), получила название фазовой доплеровской методики. Ее обзор представлен в работах [Brena de la Rosa et al., 1992; Bachalo, 1995]. Эта методика исследует события, происходящие с одной изолированной частицей, а не с ансамблем частиц. Еще одна относящаяся к подсчету одиночных частиц методика, которая работает как для жидких, так и для твердых частиц, основана на явлении преимущественного рассеяния частицами вперед света лазерного излучения [Holve, Self, 1979a, b]. Кроме того, для измерения размеров и распределения капель могут использоваться специальные методики, основанные на ЛИФ-спектроскопии [Brown, Kent, 1985].

Если размер частиц составляет менее 1 мкм (например, в случае частиц сажи, сигаретного дыма, пыли или вирусов), необходимо использовать коллективное рассеяние, поскольку рассеяние одной частицы очень слабо и в случае рэлеевского режима рассеяния его интенсивность пропорциональна d^6 . Изменение диаметра частиц от 0,1 мкм до 10 нм ведет к уменьшению интенсивности рассеяния в миллион раз. Надежные измерения объемной доли частиц могут быть получены из измерений поглощения лазерного излучения, проходящего сквозь ансамбль частиц [Hodkinson, 1963; Flower, Bowman, 1986]. Как и в случае рэлеевского рассеяния в газах, уширение спектральных линий рассеянного света, вызванное броуновским движением частиц, можно использовать для определения размера частиц [Dynamic light scattering or Diffusion Broadening Spectroscopy, Penneretal, 1976a, b].

2.7. Одновременные измерения

Как подчеркивалось во введении к данной главе, для построения модели исследуемого процесса оптимальным является обмен информацией, поступающей из экспериментов и численных расчетов. Однако такой обмен кажется несбалансированным. В то время как численное моделирование предсказывает очень многие эффекты и параметры, в эксперименте обычно измеряются лишь несколько физических свойств. Опыт показывает, что обычно модель можно улучшить, если получить точное совпадение с несколькими измерениями одного параметра; однако гораздо более информативным является сравнение результатов расчетов с несколькими параметрами, даже

если точность измерения каждого из них не очень высока. Например, модель струйного пламени предварительно не перемешанной смеси гораздо более информативна в случае измерений с умеренной точностью профилей скорости (например, методом лазерной доплеровской анемометрии) и плотности (например, методом лазерного рэлеевского рассеяния), чем в случае измерения с высокой точностью лишь одного из этих профилей.

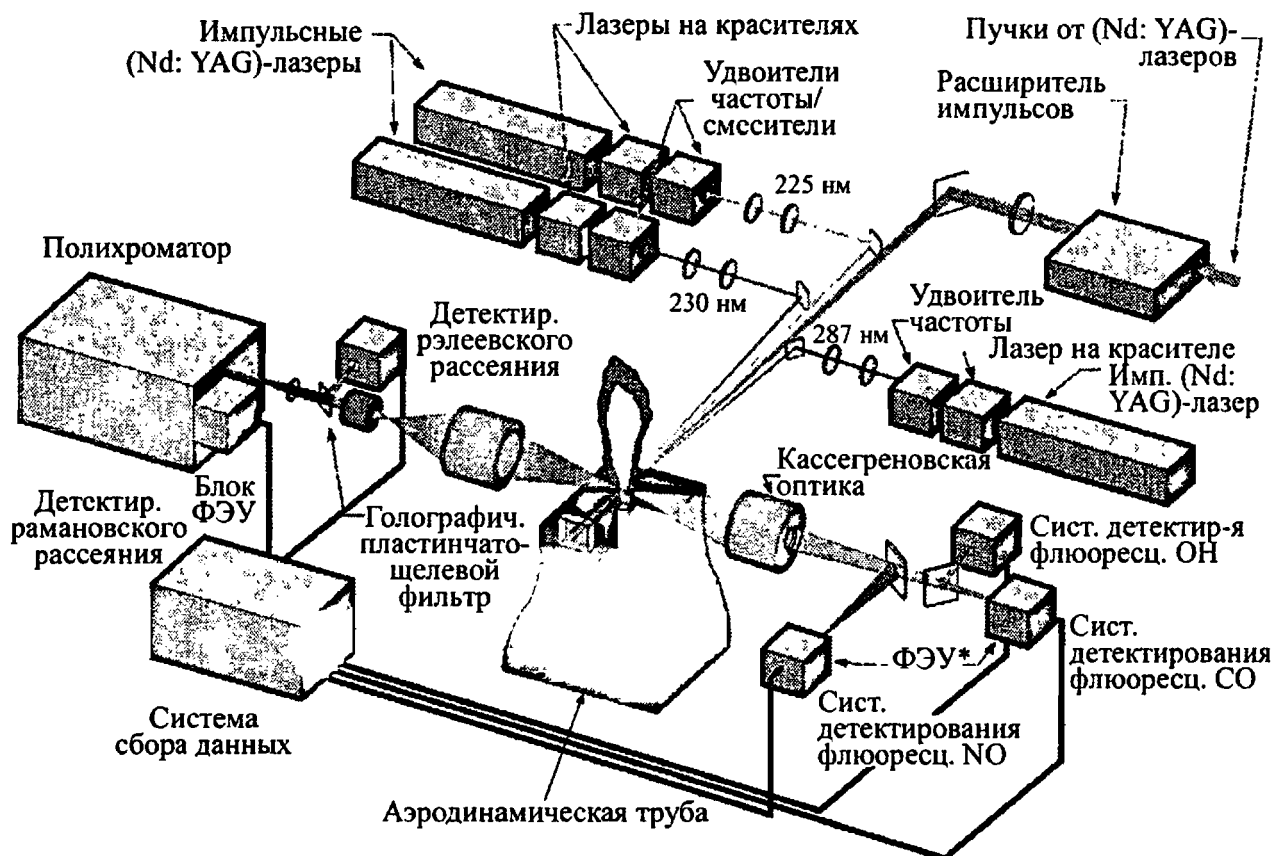


Рис. 2.11. Схема экспериментальной установки для одновременного измерения концентраций основных компонентов в пламени и температуры по спектрам комбинационного рассеяния света на длине волны накачивающего лазера $\lambda = 532$ нм (см. рис. 2.3), ЛИФ-спектроскопии СО на $\lambda = 230$ нм, NO на $\lambda = 225$ нм и ОН на $\lambda = 287$ нм [Barlow, 1998]

Установка, изображенная на рис. 2.11, объединяет комбинационное (рамановское) рассеяние и рассеяние флюоресценции для одновременного измерения основных и неосновных компонентов в пламенах. Массив данных, полученный из измерений на данной установке, явился основой для многих улучшений моделей пламен [Barlow, 1998].

2.8. Задачи

Задача 2.1. Ведущего специалиста небольшой компании спрашивают о возможности использования методики лазерного комбинационного (рамановского) рассеяния для определения количества воздуха, вдыхаемого и выдыхаемого пациентом на операционном столе

в клинике. Исходное предложение заключалось в том, чтобы использовать ИК-поглощение O_2 , N_2 , CO_2 и N_2O (веселящий газ, который применяется в качестве наркоза); мольные доли этих компонентов следующие: 0,79, 0,20, 0,01 и 100 миллионных долей соответственно. Ведущий специалист отметил, что кислород и азот являются гомоядерными молекулами и поэтому не поглощают в ИК-диапазоне, но они активны в случае комбинационного рассеяния. Принимая во внимание сечения комбинационного рассеяния в ИК-области, он склонялся к использованию ультрафиолетового лазера. Однако консультации с юристами компании выявили необходимость обеспечения дополнительных требований к безопасности (фактически к юридической ответственности), поскольку лазерный луч в УФ-диапазоне невидим. В результате выбор пал на надежный твердотельный Nd:YAG лазер мощностью 8 Вт с длиной волны 532 нм (зеленый свет). (Напомним, что в работе [Magre, Dibble, 1988] было получено 3000 фотоэлектронов на один Джоуль излучения в воздухе (при нормальных условиях — 298 К, 1 бар; излучающий газ — азот) на длине луча 1 мм.) Оценить время, которое необходимо для проведения измерений со стандартным отклонением $\sigma = 3,16\%$ следующих компонентов: N_2 , O_2 , CO_2 и N_2O . Считать сечения комбинационного рассеяния всех компонентов такими же, как сечение азота. Предположить, что пространственное разрешение (длина светового пучка) равно 8 мм и что шумы имеют Пуассоновское распределение (дробовой шум), поэтому для числа фотоэлектронов n справедлива формула $\sigma = (n)^{1/2}$.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛАМИНАРНЫХ ПЛАМЕН ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ

Если рассматривается химически реагирующий поток, то такая система в каждой точке пространства и в каждый момент времени полностью описывается, если заданы давление, плотность, температура, скорость потока и концентрация каждого компонента. Эти свойства системы могут изменяться со временем и в различных точках пространства. Подобные изменения являются результатом конвекции, химических реакций, молекулярного переноса (теплопроводности, диффузии и вязкости) и излучения. Поэтому математическое описание пламен должно учитывать каждый из перечисленных процессов [Hirschfelder et al., 1964].

Некоторые параметры реагирующих потоков обладают свойством сохранения. К таким параметрам относятся энергия, масса и импульс. Уравнения сохранения (см. гл. 11) являются общей отправной точкой математического описания химически реагирующих потоков. Поскольку любые системы описываются уравнениями сохранения, основным отличием при переходе от одной системы к другой являются граничные и физико-химические условия.

Для того чтобы продемонстрировать основные принципы построения уравнений сохранения, в настоящей главе эти уравнения будут получены для относительно простой, но наглядной системы плоского ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Warnatz, 1978a, b]. Вывод уравнений основывается на принципах термодинамики, молекулярного переноса и химической кинетики. Эти темы будут обсуждаться в главах 4, 5 и 6.

3.1. Уравнения сохранения для плоских ламинарных пламен предварительно перемешанной смеси

Плоские ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси на плоской горелке являются весьма наглядным примером для математического моделирования процессов горения. Как видно из рис. 3.1, горелка обычно представляет собой пористый диск диаметром приблизительно 10 см, сквозь который проходит предварительно перемешанная смесь горючего и окислителя. Газы проникают сквозь

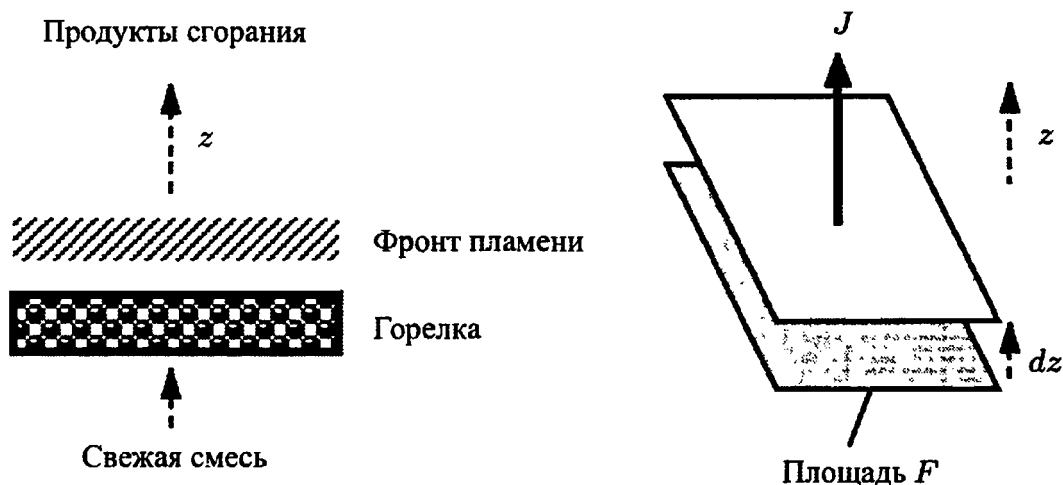


Рис. 3.1. Схематическая иллюстрация плоского ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси

диск и попадают во фронт пламени, который представляет собой светящийся диск, располагающийся в нескольких миллиметрах от пористого диска.

Предположив, что диаметр горелки достаточно велик, можно в качестве первого приближения пренебречь краевыми эффектами. Достаточно далеко от границ наблюдается плоский фронт пламени. Свойства такого пламени (т.е. температура и состав) зависят лишь от расстояния до края горелки, и поэтому для описания системы необходима только одна пространственная координата (z). Теперь можно получить уравнения сохранения для такого пламени.

Для упрощения процедуры вывода уравнений сохранения сделаем следующие предположения:

- для описания рассматриваемой системы можно использовать уравнение состояния идеального газа ($p = cRT$; см. гл. 1.1);

- внешними силами (например, гравитационными) можно пренебречь;

- система непрерывна, средняя длина свободного пробега молекул мала по сравнению с толщиной пламени (хорошее приближение для большинства задач по горению);

- давление постоянно (пространственные и временные флуктуации давления малы);

- кинетическая энергия потока газа пренебрежимо мала по сравнению с другими членами в уравнении сохранения энергии (т.е. ударные волны не рассматриваются);

- эффектом термодиффузии (*эффектом Дюфо*) можно пренебречь (см. ниже);

- тепловой поток, обусловленный излучением газа и частиц, пренебрежимо мал (это предположение можно принять в данном конкретном случае, когда в пламени нет частиц сажи);

- система находится в состоянии локального термического равновесия;

— пламя стационарно, т.е. его параметры не изменяются со временем. (Формально нестационарные уравнения преобразуются в стационарные для удобства численных расчетов).

Как будет видно в дальнейшем, эти предположения приводят к вполне разумным предсказаниям параметров плоских ламинарных пламен предварительно перемешанной смеси.

Для любой сохраняющейся переменной E в одномерной системе (рис. 3.1) выполняется общее соотношение вида

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial z} = Q, \quad (3.1)$$

где z — пространственная координата; t — время; W — плотность сохраняющейся переменной ($W = E/V$, в $[E]/\text{м}^3$); J — поток (точнее, плотность потока) сохраняющейся переменной ($J = E/(\text{площадь поверхности} \times t)$, в $[E]/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$); Q — источник (или сток) сохраняющейся переменной ($Q = E/(V \cdot t)$, в $[E]/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$). Соотношение (3.1) выражает тот факт, что накопление совершается за счет притока (или оттока) и благодаря источникам (или стокам). Ниже будет показано, как общее выражение (3.1) формулируется в частных случаях сохранения полной массы, массы компонентов и энтальпии.

Полная масса смеси m . В случае сохранения полной массы плотность W в уравнении сохранения представляет собой плотность полной массы ρ [$\text{кг}/\text{м}^3$]. Поток J описывает перемещение массы и выражается как произведение плотности и средней массовой скорости (скорости центра масс, называемой также скоростью потока), т.е. $J = \rho \cdot v$ [$\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$]. Член, выражающий источник в уравнении сохранения, отсутствует, поскольку химические реакции не создают и не уничтожают массу ($Q = 0$). Подстановка этих членов в уравнение (3.1) дает

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0. \quad (3.2)$$

Это уравнение также называется уравнением неразрывности (в нашем случае — для одномерной системы).

Масса m_i компонента i . В этом случае плотность W выражается в виде парциальных плотностей ρ_i компонентов i , которые представляют собой массу компонента i в единице объема ($\rho_i = m_i/V = (m_i/m) \cdot (m/V) = w_i \rho$). Поток J выражается в виде произведения парциальной плотности и массовой скорости v_i компонента i ($J = \rho_i v_i = w_i \rho v_i$, в $[\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})]$).

В отличие от уравнения сохранения полной массы (см. выше) в этом уравнении присутствует член источника, который описывает образование или расходование компонента i в химических реакциях. Он выражается как

$$Q = M_i (\partial c_i / \partial t)_{\text{хим}} = r_i,$$

где M_i — молярная масса компонента i , в $[\text{кг}/\text{моль}]$, $(\partial c_i / \partial t)_{\text{хим}}$ — молярная скорость образования компонента i в химических реакциях,

в [моль/(м³·с)] и r_i — массовая скорость образования компонента i в химических реакциях, в [кг/(м³·с)]. Совместно с (3.1) это приводит к следующему уравнению:

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho w_i v_i)}{\partial z} = r_i. \quad (3.3)$$

Массовая скорость v_i компонента i равна сумме средней массовой скорости v центра масс смеси и скорости диффузии V_i (относительно центра масс), которая вызвана молекулярным переносом за счет градиента концентрации компонента i (этот вопрос обсуждается в § 3.2 и в гл. 5):

$$v_i = v + V_i. \quad (3.4)$$

Простые преобразования выражения (3.3) приводят к следующему уравнению:

$$w_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + w_i \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = r_i,$$

где j_i обозначает диффузионный поток компонента i (в центре масс системы):

$$j_i = \rho w_i V_i = \rho_i V_i.$$

Вместе с (3.2) это соотношение дает уравнение сохранения массы компонента i :

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = r_i. \quad (3.5)$$

Энтальпия смеси h . В этом случае различные члены в уравнении (3.1) даются следующими выражениями:

$$W = \sum_j \rho_j h_j = \sum_j \rho w_j h_j \quad [\text{Дж/м}^3],$$

$$J = \sum_j \rho_j v_j h_j + j_q = \sum_j \rho v_j w_j h_j + j_q \quad [\text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})],$$

$$Q = 0 \quad (\text{энергия сохраняется}).$$

Здесь h_j — удельная энтальпия компонента j , в [Дж/кг]; j_q — тепловой поток, который соответствует диффузионному потоку j_i , введенному выше, и вызван переносом энергии за счет градиентов температуры (см. ниже). Член $\sum \rho_j v_j h_j$ описывает изменение энтальпии за счет потока компонентов (составлен из средней массовой скорости v и скорости диффузии V_j). Подстановка в (3.1) с использованием выражения $v_j = v + V_j$ дает

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial z} (\rho v w_j h_j) + \sum_j \frac{\partial}{\partial z} (\rho V_j w_j h_j) + \frac{\partial j_q}{\partial z} + \sum_j \frac{\partial}{\partial t} (\rho w_j h_j) = 0.$$

Используя (3.3) и (3.4), для первого и четвертого слагаемых (T_1, T_4) находим

$$\begin{aligned} T_1 + T_4 &= \sum_j \left[\rho v w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + h_j \frac{\partial(\rho v w_j)}{\partial z} \right] + \sum_j \left[\rho w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + h_j \frac{\partial(\rho w_j)}{\partial t} \right] = \\ &= \rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j \left[\frac{\partial(\rho v w_j)}{\partial z} + \frac{\partial(\rho w_j)}{\partial t} \right] = \\ &= \rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j r_j - \sum_j h_j \frac{\partial j_j}{\partial z}. \end{aligned}$$

Для второго слагаемого (T_2) после простых преобразований получим

$$T_2 = \sum_j \rho w_j V_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \sum_j h_j \frac{\partial(\rho w_j V_j)}{\partial z}.$$

Суммирование всех членов с использованием выражения $J_j = \rho w_j V_j$ дает следующее уравнение:

$$\rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j r_j + \sum_j j_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} = 0. \quad (3.6)$$

Диффузионный и тепловой потоки (j_i и j_q) должны быть определены, исходя из свойств реагирующей смеси (давление, температура, состав). Эмпирические законы, используемые для описания этих потоков, будут обсуждаться в следующем параграфе.

3.2. Уравнения тепло- и массопереноса

Эмпирические наблюдения позволили установить, что градиенты концентрации вызывают перенос массы, называемый диффузией, а градиенты температуры — перенос тепла, называемый теплопроводностью. Позднее эти наблюдения получили теоретическое объяснение в рамках термодинамики необратимых процессов [Hirschfelder et al., 1964]. Для краткости ниже обсуждаются только эмпирические законы.

Многочисленные измерения тепловых потоков подтвердили эмпирический закон Фурье, который можно записать в виде следующего соотношения:

$$j_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}, \quad [\text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})], \quad (3.7)$$

где λ — коэффициент теплопроводности смеси, в $[\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{м} \cdot \text{с})]$. Для потока массы J_i можно получить обобщенное выражение закона Фика

(который обычно включает только первый член):

$$j_i = \frac{c^2}{\rho} M_i \sum_j M_j D_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial z} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad [\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})], \quad (3.8)$$

где c — мольная концентрация, в [моль/м³]; D_{ij} — коэффициенты многокомпонентной диффузии, в [м²/с]; x_j — мольные доли; D_i^T — коэффициент термодиффузии компонента i , в [кг/(м · с)], связанный с градиентом температуры. Перенос компонентов, вызванный градиентом температуры (термодиффузия), называется также эффектом Соре. Для многих практических приложений для потока массы j_i достаточно точна упрощенная формула вида

$$j_i = -D_i^M \rho \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (3.9)$$

Здесь D_i^M — коэффициент диффузии компонента i в смеси с другими компонентами (см. гл. 5). Для бинарных смесей и для компонентов с очень малыми концентрациями ($w_i \rightarrow 0$) упрощенная формулировка (3.9) эквивалентна соотношению (3.8). Условие сильного разбавления вполне разумно, если в качестве окислителя используется воздух, поскольку в этом случае существует избыток азота.

3.3. Описание фронта плоского ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси

Как уже отмечалось, для полного описания фронта плоских ламинарных пламен предварительно перемешанной смеси температура T , давление p , скорость v и парциальные плотности ρ_i ($i = 1, \dots, S$ для S компонентов) или полная плотность ρ и $S - 1$ линейно независимых массовых долей w_1, \dots, w_{S-1} ($w_S = 1 - w_1 - \dots - w_{S-1}$) должны быть известны как функции пространственной координаты z [Warnatz, 1978a, b].

Предполагается, что давление постоянно (см. § 3.1) и равно давлению окружающего газа. Плотность ρ можно вычислить по температуре, давлению и составу смеси, используя уравнение состояния идеального газа (1.4).

Скорость v может быть определена из уравнения неразрывности (3.2). Поскольку предполагается, что пламя стационарно (зависимости от времени отсутствуют), уравнение (3.2) сводится к следующему соотношению:

$$\partial(\rho v)/\partial z = 0 \quad (\text{откуда } \rho v = \text{const}). \quad (3.10)$$

Используя заданную массовую скорость $(\rho v)_u$ несгоревших газов, скорость v можно вычислить в любой точке пламени.

Массовые доли w_i ($i = 1, \dots, S$) определяются из решения уравнений сохранения для $S - 1$ компонентов с учетом того, что сумма массовых долей равна единице. Термодиффузией, которая важна для компонентов с малым молекулярным весом (H, H_2, He), в данном случае можно пренебречь, поскольку вклад концентраций этих компонентов в рассматриваемый процесс горения редко бывает значительным. Затем, вводя диффузионный поток массы

$$j_i = -D_i^M \rho (\partial w_i / \partial z)$$

(упрощенная форма уравнения (3.9) для постоянной средней молярной массы \bar{M}) в уравнение сохранения (3.5), получаем

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i^M \rho \frac{\partial w_i}{\partial z} \right) - \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + r_i. \quad (3.11)$$

Температуру можно вычислить из уравнения сохранения энергии. Вводя тепловой поток j_q (см. (3.7)) и используя соотношения

$$c_p j dT = dh_j, \quad c_p = \sum_j w_j c_{pj}$$

(удельная теплоемкость смеси при постоянном давлении, в [Дж/(кг·К)], см. гл. 4), получаем

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left(\rho v c_p + \sum_j J_j c_{p,j} \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_j h_j r_j. \quad (3.12)$$

Теперь мы имеем все необходимые уравнения для решения поставленной задачи. После некоторых преобразований получаем систему уравнений в частных производных, которая в обобщенном виде может быть записана следующим образом:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = A \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} + B \frac{\partial Y}{\partial z} + C.$$

Численное решение этой системы уравнений будет обсуждаться в гл. 8, причем особое внимание будет уделяться такому важному обстоятельству, как влияние на метод решения члена-источника C (т.е. скоростей реакций r_i).

Рассмотрим детально отдельные члены в уравнениях (3.11) и (3.12). Член dY/dt описывает изменение со временем переменной Y для пространственной координаты z ; вторые производные описывают молекулярный перенос (диффузию и теплопроводность); первые производные — поток (в уравнении (3.12) член $\sum_j j_j c_{p,j}$ является поправкой, учитывающей перенос тепла за счет диффузии компонентов); члены без производных описывают локальные изменения за счет химических реакций (см. гл. 7). Влияние различных членов наиболее четко видно, если рассматривается специально выбранная упрощенная система, в которой некоторыми из них можно пренебречь.

Пример 3.1. Пусть система находится в покое и химические реакции в ней не происходят (неподвижная инертная смесь, $B = C = 0$). В этом случае поток и член, связанный с химическими реакциями, отсутствуют. Предположив, что λ и $D_i^M \rho$ не зависят от координаты z , получаем простые уравнения (считается, что $\partial^2 x_i / \partial z^2 = \partial^2 w_i / \partial z^2$, т.е. средняя молярная масса постоянна):

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = D_i^M \frac{\partial^2 w_i}{\partial z^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

(второй закон Фика) (второй закон Фурье) (3.13)

Действие этих диффузионных процессов приводит к уширению профилей концентрации и температуры, причем скорость изменения уширения со временем пропорциональна кривизне (второй производной) профилей, что, в конечном счете, приводит к формированию эквивалентного распределения. Уравнения (3.13) можно решить точно

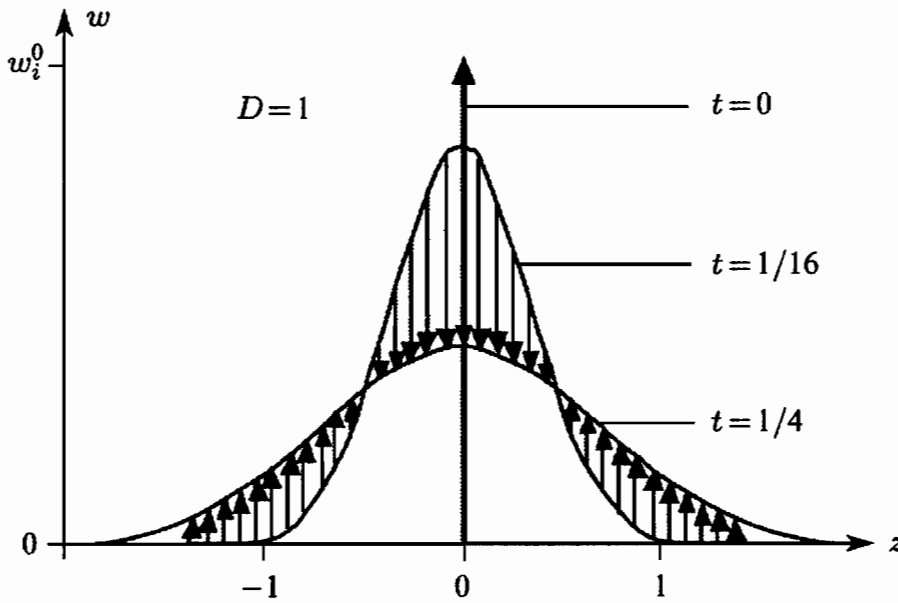


Рис. 3.2. Типичный диффузионный процесс (в безразмерных координатах)

(см. [Braun, 1988]). Частное решение уравнения диффузии, демонстрирующее уширение профилей, показано на рис. 3.2 и имеет вид ($w_i^0 = w_i(t=0)$)

$$w_i(z, t) = w_i^0 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right). \quad (3.14)$$

Максимум концентрации, который расположен в точке $z = 0$ при $t = 0$, медленно распространяется по всему пространству. В данном примере профили всегда имеют форму распределения Гаусса со средним квадратом длины распространения

$$\bar{z}^2 = 2Dt.$$

Пример 3.2. Если в системе не протекают химические реакции и не идет молекулярный перенос ($A = C = 0$), уравнение (3.11) или (3.12) дает

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -v \frac{\partial Y}{\partial z} \quad (Y = w_i, T). \quad (3.15)$$

Это уравнение описывает конвекцию со скоростью v . Изменение профиля со временем в каждой точке пропорционально его наклону (первой производной). Уравнение (3.15) также может быть решено аналитически (см. [John, 1981]); решение дается в виде следующего выражения:

$$Y(z, t) = Y(z - vt, 0).$$

Последнее означает, что за время t профиль перемещается на расстояние vt . Форма профиля (бегущая волна) не изменяется в течение всего процесса (рис. 3.3).

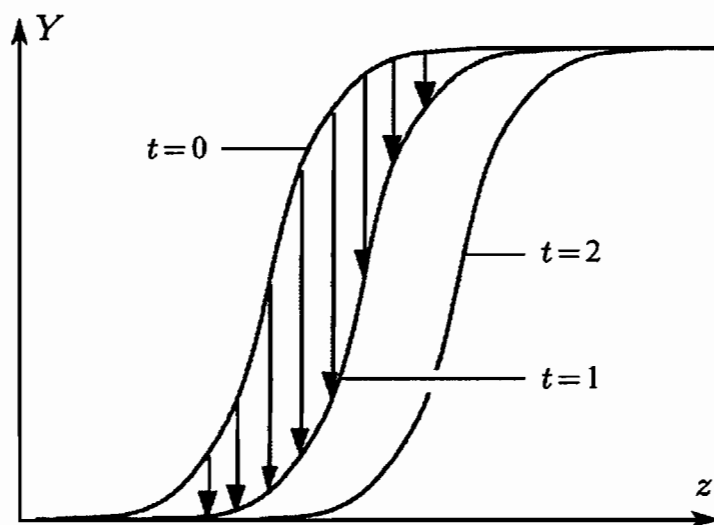


Рис. 3.3. Иллюстрация процесса конвективного движения

Пример 3.3. Третий упрощенный случай относится к системе, находящейся в покое, без какого-либо переноса ($A = B = 0$). При этом получаем

$$\frac{dw_i}{dt} = \frac{r_i}{\rho} \quad \text{и} \quad \frac{dT}{dt} = -\frac{\sum h_j r_j}{\rho c_p}. \quad (3.16)$$

Приведенные законы скорости (в рамках формализма химической кинетики) описывают изменения концентрации в ходе химических реакций и изменение температуры за счет выделения и поглощения тепла в химических реакциях. Для того чтобы решить систему обыкновенных дифференциальных уравнений (3.16), необходимо знать свойства величин r_i . Последнее требует информации о большом количестве химических реакций, протекающих в системе (эта проблема детально обсуждается в гл. 8). На практике рассматриваемый случай наблюдается в реакторах периодического действия; если фронт перемещается с постоянной скоростью, то такой случай характерен для реакторов с потоком вытеснения.

Пример 3.4. Важной задачей, имеющей большое значение для лучшего понимания поведения потоков, в которых присутствуют как конвекция, так и диффузия, в частности для турбулентных потоков,

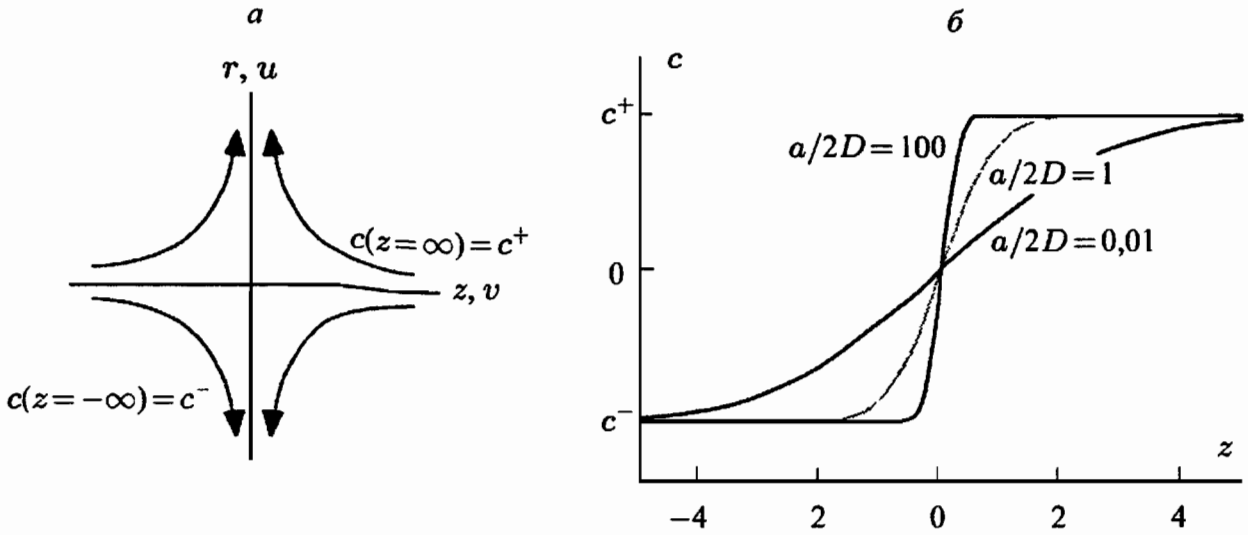


Рис. 3.4. Схематическое представление 1D-течения встречных потоков (а) и графическое представление решения (3.18) (б)

является встречный поток (рис. 3.4, а). Поток, идущий слева, сталкивается с потоком, идущим справа. В результате оба потока разворачиваются вверх и вниз; при этом геометрия потока может быть плоской двумерной или осесимметричной. Для простоты будем считать, что в потоке не происходит реакций ($C = 0$), он обладает постоянными плотностью, коэффициентом диффузии и температурой, и что c^+ и c^- обозначают концентрации справа и слева от точки столкновения потоков. Вдоль оси симметрии, проходящей справа налево ($r = 0, z$), отсутствие скалярного градиента в направлении r сводит задачу к одномерной; последняя описывается уравнениями (3.11) и (3.12), в которых член, отвечающий химическим реакциям, и зависимость от времени равны нулю:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} = 0. \quad (3.17)$$

В квазистационарном решении конвекция поперек слоя компенсируется диффузией. Если u и v — скорости в направлении r и z соответственно, то для невихревого потенциального квазистационарного потока несжимаемой среды без трения распределения скоростей даются соотношениями $u = ar$ и $v = -az$. Аналитическое решение уравнения (3.17) вида

$$c(z) = c^- + \frac{c^+ - c^-}{2} \{1 + \operatorname{erf}(z\sqrt{a/(2D)})\} \quad (3.18)$$

представлено на рис. 3.4, б. Отметим, что увеличение отношения $a/2D$ приводит к большему градиенту ($\operatorname{grad} c$) и одновременному увеличению скорости перемешивания.

Пример 3.5. Уравнения сохранения, представленные выше (вместе с необходимыми коэффициентами переноса, параметрами химических реакций и данными по термодинамическим свойствам смеси),

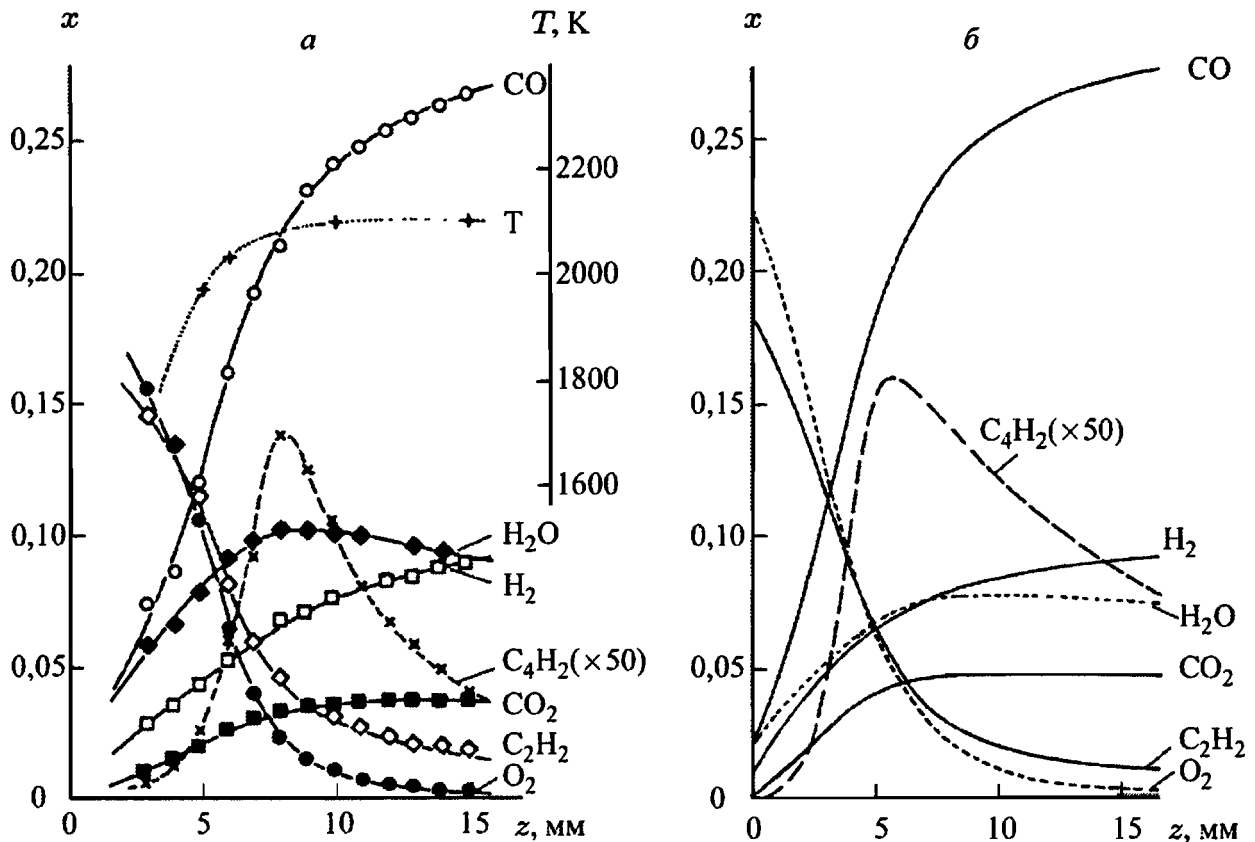


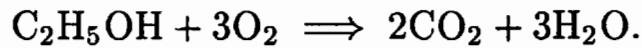
Рис. 3.5. Профили температуры и мольных долей стабильных компонентов в плоском ацетилено-кислородном пламени (разбавленном аргонем) низкого давления: а) экспериментальные результаты (см. гл. 2); б) рассчитанные профили (см. гл. 8). В расчетах уравнение сохранения энергии не решалось; вместо этого использовался экспериментально измеренный профиль [Warnatz et al., 1983]

дают возможность полностью описать профили температуры и концентраций в плоском пламени в зависимости от расстояния z до края горелки (см., например, рис. 3.1). Рассчитанные профили можно сравнить с соответствующими экспериментальными данными, например с результатами, обсуждавшимися в гл. 2. Типичные результаты для очень богатого ацетилено-кислородного пламени низкого давления показаны на рис. 3.5.

3.4. Задачи

Задача 3.1. Определить положение фронта пламени капли этанола постоянного диаметра 30 мкм, горящей в окружающем воздухе. Использовать следующее допущение: реакция протекает с бесконечной скоростью, т.е. фронт пламени — бесконечно тонкий и располагается

в точке, для которой $\Phi = 1$; кривая стехиометрической смеси располагается где-то между кривыми для чистого топлива и воздуха. Реакция описывается уравнением



Коэффициенты диффузии и плотности одинаковы для всех компонентов. На поверхности капли массовая доля этанола равна

$$w = 0,988.$$

Задача 3.2. Вычислить скорость горячих сгоревших газов адиабатического (без тепловых потерь) плоского ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси в случае, если скорость исходной смеси — 35 см/с, а ее температура — 25 °С. Предположить, что температура сгоревших газов равна 1700 °С и число молей неизменно (как в случае пламени бедной метано-воздушной смеси).

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

В гл. 3 на примере плоского одномерного пламени было показано, что для решения уравнений сохранения необходимо знание ряда параметров. Такими параметрами являются и термодинамические свойства компонентов, т.е. энтальпия H , энтропия S и теплоемкости c_p каждого из компонентов как функции температуры и давления. В настоящей главе будет показано, как получаются и используются величины H и S . Например, при помощи термодинамики можно определить конечную температуру пламени и его состав при этой конечной температуре.

Основы термодинамики как науки были заложены главным образом в 18-м и 19-м веках в работах по совершенствованию паровых двигателей. В результате многочисленных экспериментальных наблюдений были установлены три фундаментальных закона термодинамики. Хотя эти законы были открыты на основе экспериментальных наблюдений двигателей и тепловых агрегатов, их природа носит фундаментальный характер, что выходит далеко за пределы их механического происхождения. Законы термодинамики широко применяются, например, в химии, биологии и астрофизике. Цель данной главы — обзор химической термодинамики в науке о горении без полного и подробного изложения термодинамики.

4.1. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики в основном вытекает из экспериментов Джоуля (около 1860). Джоуль показал, что механическая работа, совершенная над термически изолированной системой (водой), повышает температуру рассматриваемой системы. Повышение температуры было одним и тем же для нескольких различных способов совершения одинаковой механической работы над системой, таких как перемешивание, трение «металл–металл» и сжатие газа.

Таким образом, Джоуль показал, что единица переданного тепла пропорциональна единице совершенной работы. Причем независимо от способа совершения работы. Используемые сегодня единицы энергии (например, при теплопередаче) и работы (Джоуль) названы в честь автора этих пионерских экспериментов.

Общая формулировка первого закона термодинамики была дана в работах Германа Гельмгольца (около 1850). Этот закон гласит, что

в изолированной системе (в которой нет переноса массы и энергии) сумма энергий всех видов постоянна.

Изменение внутренней энергии dU системы равно сумме переданной ей тепловой энергии δQ и работы δW , совершенной над системой:

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (4.1)$$

Здесь используется общепринятое и логичное правило: энергия, передаваемая в систему, берется со знаком плюс, а энергия, отбираемая из системы, берется со знаком минус [Atkins, 1996]. Следовательно, работа, совершаемая системой, отрицательна, что прямо противоположно тому определению, которое используется в ряде справочников, где формула (4.1) записывается в виде $dU = \delta Q - \delta W$.

Символы d и δ , обозначающие бесконечно малые изменения величин в соотношении (4.1), имеют определенное значение. Символ d обозначает полный дифференциал изменения параметра состояния Z , который зависит только от состояния системы и не зависит от того, как это состояние было достигнуто. Для полного дифференциала параметра состояния Z криволинейный интеграл вдоль произвольного замкнутого контура всегда равен нулю:

$$\oint dZ = 0. \quad (4.2)$$

Для элементарного количества перенесенного тепла или элементарной работы криволинейный интеграл по замкнутому контуру может быть, но может и не быть равным нулю. В общем случае он зависит от выбора пути интегрирования, поэтому для обозначения элементарного изменения теплоты или работы используется символ δ . Работа над системой может быть совершена различными способами. Среди них отметим следующие:

— работа против сил электрического поля, т.е. работа $e dq$, которая требуется для того, чтобы изменить заряд dq в электрическом поле e ;

— работа против сил поверхностного натяжения, т.е. работа σdA , которая требуется для того, чтобы изменить площадь поверхности на величину dA при величине поверхностного натяжения σ ;

— работа по подъему в гравитационном поле, т.е. работа $mg dx$, которая необходима для подъема массы m на высоту dx (при гравитационном ускорении g);

— работа сжатия (или расширения), т.е. работа $p dV$, которая необходима для того, чтобы изменить объем газа с давлением p на величину dV .

Дальнейший анализ будет ограничен только случаем работы сжатия (другие виды работы рассматриваться не будут). Первый закон термодинамики дает следующие соотношения:

$$dU = \delta Q - p dV, \quad (4.3)$$

или

$$dU = \delta Q \quad \text{при} \quad V = \text{const.} \quad (4.4)$$

Таким образом, изменение внутренней энергии U равно количеству тепла, переданному при постоянном объеме.

Очень часто химические процессы протекают при постоянном давлении. Поэтому удобно ввести функцию состояния, называемую энтальпией H , в виде

$$H = U + pV, \quad (4.5)$$

или

$$dH = dU + p dV + V dp. \quad (4.6)$$

Подстановка в (4.3) приводит к следующим соотношениям:

$$dH = \delta Q + V dp, \quad (4.7)$$

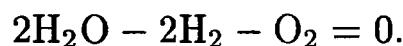
или

$$dH = \delta Q \quad \text{при} \quad p = \text{const.} \quad (4.8)$$

4.2. Стандартные энтальпии образования соединений

Изменения внутренней энергии и, следовательно, изменения энтальпии (см. (4.6)) в соответствии с (4.4) могут быть измерены в калориметрах или бомбах для калориметрического сжигания. Последние представляют собой замкнутый резервуар постоянного объема (без переноса массы) (рис. 4.1). Химическое соединение смешивается с кислородом и затем сжигается, обычно при высоком давлении, чтобы гарантировать протекание реакции до конца. Бомба для калориметрического сжигания помещается в водяную баню, термически изолированную от окружающей среды. Если в результате реакции в водяную баню передано количество тепла δQ , то можно определить изменение внутренней энергии dU (при помощи калибровки электрическим нагреванием; см. (4.13) и (4.14)). Однако при этом измеряются только изменения внутренней энергии (и энтальпии), но не ее абсолютное значение.

Реакцию $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ можно записать в следующем виде:



В самом общем виде химическая реакция может быть записана как

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_S A_S = 0, \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^S \nu_i A_i = 0, \quad (4.9)$$

где A_i — химический символ, а ν_i — стехиометрические коэффициенты ($\nu_i > 0$ для продуктов реакции и $\nu_i < 0$ для исходных реагентов).

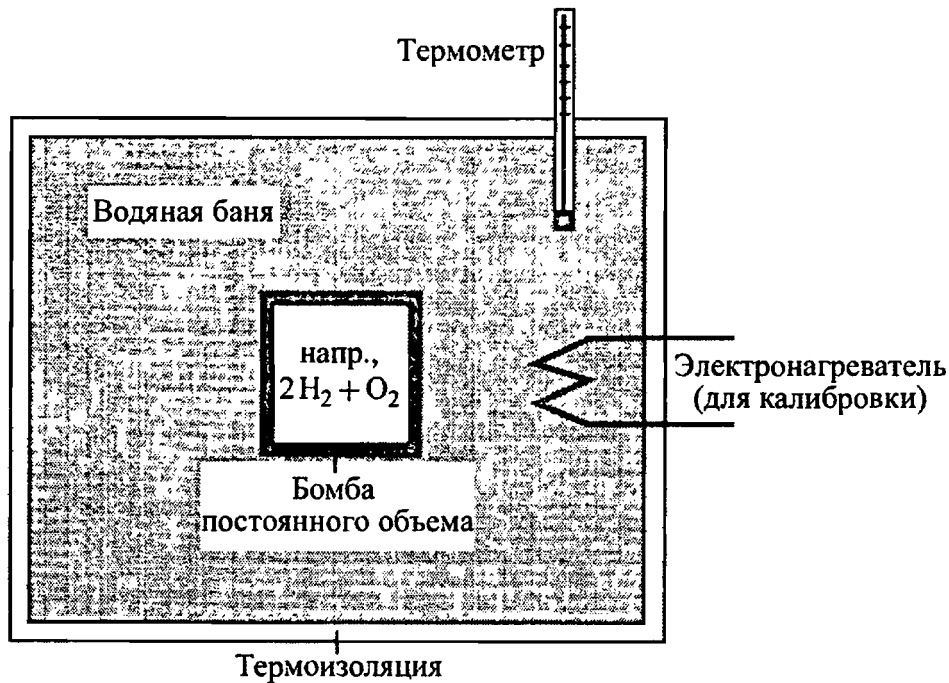


Рис. 4.1. Схема бомбы для калориметрического сжигания

Для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ получаем следующие символы и стехиометрические коэффициенты:

$$A_1 = \text{H}_2, \quad A_2 = \text{O}_2, \quad A_3 = \text{H}_2\text{O},$$

$$\nu_1 = -2, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = +2.$$

Изменение внутренней энергии или энтальпии в ходе химической реакции (энергии реакции и энтальпии реакции, соответственно) дается суммой внутренних энергий и энтальпий, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta_R H = \sum_i \nu_i \cdot H_i, \quad (4.10)$$

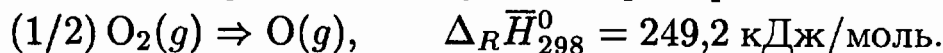
$$\Delta_R U = \sum_i \nu_i \cdot U_i. \quad (4.11)$$

Несмотря на то что абсолютные значения H и U таким путем определить нельзя, по соотношению (4.10) возможно найти энтальпию любого компонента относительно энтальпии элементов в атомном состоянии. Можно положить, что элементы в атомном состоянии имеют нулевую энтальпию, хотя принято определять стандартное состояние с нулевой энтальпией для каждого индивидуального элемента как состояние при температуре $T = 298,15 \text{ K}$ и давлении $p = 1 \text{ бар}$.

Указанное определение необходимо для каждого химического элемента, поскольку один элемент не может быть в результате химической реакции превращен в другой. Используя условие, сформулированное выше, абсолютные значения энтальпий для любого химического соединения можно ввести следующим образом: стандартная энталь-

пия $\Delta \bar{H}_{f,298}^0$ образования соединения является энтальпией $\Delta_R \bar{H}_{f,298}^0$ реакции его образования из элементов в стандартном состоянии — при температуре $T = 298,15$ К и давлении $p = 1$ бар (обозначается индексом «0»).

Пример 4.1. Приведем следующий пример:



Из определения стандартной энтальпии образования следует, что $\Delta \bar{H}_{f,298}^0 = 249,2$ кДж/моль. Обычно рассматривают стандартную энтальпию одного моля вещества, т.е. в нашем случае — энтальпию одного моля атомов кислорода (см. следующий параграф).

Как правило, прямое образование соединения из элементов невозможно, но поскольку энтальпия является функцией состояния, ее можно определить непрямым путем. Соответствующий метод был предложен Гессом [Hess, 1840], и его удобно продемонстрировать на примере образования этилена (C_2H_4). Этилен не очень эффективно образуется из атомов углерода и водорода, однако достаточно просто найти теплоту реакций горения графита, водорода и этилена. Суммируя три уравнения реакций этих элементов и добавив энтальпии образования, получим стандартную энтальпию образования этилена ($\Delta \bar{H}_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4, g) = 52,1$ кДж/моль) из уравнения $\Delta_R \bar{H}_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta \bar{H}_{f,298,i}^0$ (см. (4.10)):

№	Реакция	$\Delta_R \bar{H}_{298}^0$, кДж/моль
(1)	$2\text{C}(\text{графит}) + 2\text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g)$	-787,4
(2)	$2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{H}_2\text{O}(l)$	-571,5
(3)	$2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) = \text{C}_2\text{H}_4(g) + 3\text{O}_2(g)$	+1411,0
(1) + (2) + (3)	$2\text{C}(\text{графит}) + 2\text{H}_2(g) = \text{C}_2\text{H}_4(g)$	+52,1

Символы в круглых скобках обозначают агрегатное состояние вещества (g — газообразное, l — жидкое). Энтальпии этих агрегатных состояний отличаются на величину теплоты испарения. Примеры стандартных энтальпий образования некоторых соединений представлены в табл. 4.1.

4.3. Теплоемкость

Когда системе передается тепло, ее температура изменяется. Теплоемкость системы C описывает изменение температуры dT в результате передачи системе количества теплоты δQ согласно соотношению

$$C = \delta Q/dT. \quad (4.12)$$

Теплоемкость C зависит от условий, при которых происходит передача тепла. Если система находится при постоянном давлении, то пере-

Таблица 4.1

Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых соединений [Stull, Prophet, 1971; Kee et al., 1987; Burcat, 1984]

Соединение	Химическая формула	$\Delta \bar{H}_{f,298}^0$, кДж/моль	\bar{S}_{298}^0 , Дж/(моль · К)
Кислород	$O_2(g)$	0	205,04
Атом кислорода	$O(g)$	249,2	160,95
Озон	$O_3(g)$	142,4	238,8
Водород	$H_2(g)$	0	130,57
Атом водорода	$H(g)$	218,00	114,60
Водяной пар	$H_2O(g)$	-241,81	188,72
Вода	$H_2O(l)$	-285,83	69,95
Гидроксильный радикал	$OH(g)$	39,3	183,6
Азот	$N_2(g)$	0	191,50
Атом азота	$N(g)$	472,68	153,19
Оксид азота	$NO(g)$	90,29	210,66
Двуокись азота	$NO_2(g)$	33,1	239,91
Графит	C (графит)	0	5,74
Алмаз	C (алмаз)	1,895	2,38
Углерод	$C(g)$	716,6	157,99
Оксид углерода	$CO(g)$	-110,53	197,56
Двуокись углерода	$CO_2(g)$	-393,5	213,68
Метан	$CH_4(g)$	-74,85	186,10
Этан	$C_2H_6(g)$	-84,68	229,49
Этилен	$C_2H_4(g)$	52,10	219,45
Ацетилен	$C_2H_2(g)$	226,73	200,83
Пропан	$C_3H_8(g)$	-103,85	269,91
Бензол	$C_6H_6(g)$	82,93	269,20
Метанол	$CH_3OH(g)$	-200,66	239,70
Этанол	$C_2H_5OH(g)$	-235,31	282,00
Диметиловый эфир	$CH_3OCH_3(g)$	-183,97	266,68

дача тепла повышает не только температуру системы, но и совершает работу pV за счет расширения границ системы. Следовательно, теплоемкость при постоянном давлении C_p больше, чем теплоемкость при постоянном объеме C_V . Используя специальные случаи (4.4) и (4.8) первого закона термодинамики, получим

$$\text{при } V = \text{const}: \quad dU = \delta Q = C_V dT, \quad (4.13)$$

$$\text{при } p = \text{const}: \quad dH = \delta Q = C_p dT. \quad (4.14)$$

При заданных температуре и давлении исследуемой смеси теплоемкости C_V и C_p можно определить из измерений изменения температуры, которое вызвано передачей тепла в изолированную систему (например, электрически нагреваемой проволоочки внутри системы). В отдельных случаях теплоемкость C_V (следовательно, C_p) можно вычислить, используя статистическую термодинамику (см. [Atkins, 1996]); однако обсуждение такого рода вычислений выходит за рамки данной книги. Типичная температурная зависимость теплоемкости показана на рис. 4.3 и будет обсуждаться в § 4.10. Зная теплоемкости C_V и C_p , нетрудно определить значения U и H при любой температуре, используя соотношения (4.13) и (4.14). Интегрирование дает

$$\text{при } V = \text{const}: \quad U_T = U_{298} + \int_{298 \text{ K}}^T C_V dT', \quad (4.15)$$

$$\text{при } p = \text{const}: \quad H_T = H_{298} + \int_{298 \text{ K}}^T C_p dT', \quad (4.16)$$

где U , H и C зависят от количества вещества (или числа молей), т.е. являются экстенсивными величинами. Однако удобнее проводить вычисления с интенсивными величинами. Поэтому вводятся молярные и удельные величины. Первые описывают внутреннюю энергию, энтальпию, теплоемкость и т.д. одного моля вещества. Их обозначают символом, аналогичным символу, обозначающему среднюю величину (надчеркивание сверху):

$$\bar{C} = \frac{C}{n}; \quad \bar{U} = \frac{U}{n}; \quad \bar{H} = \frac{H}{n} \quad \text{и т.д.}$$

Удельные величины описывают теплоемкость, внутреннюю энергию, энтальпию и т.п., приходящиеся на единицу массы (1 кг). Обычно они обозначаются строчными символами (m — полная масса системы):

$$c = \frac{C}{m}; \quad u = \frac{U}{m}; \quad h = \frac{H}{m} \quad \text{и т.д.}$$

4.4. Второй закон термодинамики

Многие физико-химические процессы не нарушают первый закон термодинамики, но никогда не происходят в природе. Два тела с различной температурой будут релаксировать к одной общей температуре, если между ними может происходить теплообмен. Обратный процесс невозможен, и никогда температура более теплого из двух тел не будет возрастать за счет уменьшения температуры более холодного. Второго

закон термодинамики вытекает из экспериментального наблюдения: *процесс, который только отбирает тепло у холодного тела и передает его более теплому телу, невозможен.*

Другая (эквивалентная) формулировка этого закона гласит, что механическая энергия может быть полностью преобразована в тепло, но тепло никогда не может быть полностью преобразовано в механическую энергию. Таким образом, второй закон термодинамики содержит информацию о направлении термодинамических процессов и накладывает ограничения на предельную эффективность тепловых двигателей.

Термодинамический процесс называется обратимым, если система может вернуться в исходное состояние без изменения состояния окружающей ее среды. Для таких процессов необходимо и достаточно, чтобы система находилась в локальном равновесии (примерами являются процессы испарения и конденсации). В случае необратимых процессов систему можно вернуть в исходное состояние только за счет изменения состояния окружающей среды (например, в процессах горения).

Поскольку количество тепла Q , переданное системе, зависит от пути теплопередачи, величина Q не является параметром состояния. Однако существует экстенсивный параметр состояния — энтропия S , которая обладает следующими свойствами:

$$dS = \frac{\delta Q_{об}}{T} \quad \text{и} \quad dS > \frac{\delta Q_{необ}}{T}. \quad (4.17)$$

Здесь индекс «об» означает обратимый процесс, а индекс «необ» — необратимый процесс. Эти соотношения дают другую эквивалентную формулировку второго закона термодинамики. Для закрытых, термически изолированных систем ($\delta Q = 0$) получаем

$$(dS)_{об} = 0 \quad \text{или} \quad (dS)_{необ} > 0. \quad (4.18)$$

Изменение энтропии обратимого процесса можно получить, интегрируя соотношение (4.17):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{об}}{T}. \quad (4.19)$$

В рамках статистической термодинамики энтропия рассматривается как мера молекулярного хаоса. Детали можно найти в ряде справочников, а также в работах [Atkins, 1996; Tien, Lienhard, 1971].

4.5. Третий закон термодинамики

Второй закон термодинамики (см. § 4.4) описывает изменение энтропии в термодинамических процессах. В отличие от энтальпии, энтропия может быть равна нулю. Третий закон термодинамики опре-

деляет нулевую точку энтропии для идеальных кристаллов, состоящих из чистых компонентов:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (4.20)$$

Как и в случае внутренней энергии и энтальпии, стандартная энтропия S^0 — это энтропия при стандартном давлении. Энтропии реакции $\Delta_R S$ определяются также, как и энтальпии реакции:

$$\Delta_R S = \sum_i \nu_i S_i. \quad (4.21)$$

Для температурной зависимости энтропии из соотношений (4.13), (4.14) и (4.17) получаем следующие формулы:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT, \quad \text{или} \quad S_T = S_{298 \text{ K}} + \int_{298 \text{ K}}^T \frac{C_V}{T'} dT' \quad (\text{обрат., } V = \text{const}), \quad (4.22)$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT, \quad \text{или} \quad S_T = S_{298 \text{ K}} + \int_{298 \text{ K}}^T \frac{C_P}{T'} dT' \quad (\text{обрат., } p = \text{const}). \quad (4.23)$$

Табулированные значения \bar{S}_{298}^0 приведены в табл. 4.1; она дает возможность определить энтальпии и энтропии реакций.

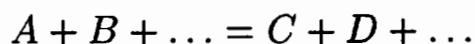
4.6. Критерии равновесия и термодинамические переменные

Если в соотношении (4.3) переданное тепло Q заменить выражением (4.17) для энтропии, то можно получить неравенство

$$dU + p dV - T dS \leq 0 \quad (4.24)$$

как некую комбинацию первого и второго законов термодинамики, в которой знак равенства соответствует обратимым процессам, а знак меньше — необратимым процессам.

Обратимый процесс можно представить себе как химическую систему в равновесии:



Добавка бесконечно малого количества компонента A сдвигает равновесие вправо, а удаление бесконечно малого количества компонента A из системы сдвигает равновесие влево (принцип Ле-Шателье). Можно получить условие равновесия:

$$dU + p dV - T dS = 0, \quad (4.25)$$

или

$$(dU)_{V,S} = 0. \quad (4.26)$$

Его удобно использовать в практических приложениях, поскольку условие $S = \text{const}$ трудно достижимо из-за того, что энтропию нельзя непосредственно измерить.

Для того чтобы сформулировать удобный критерий равновесия, необходимо ввести новые термодинамические параметры состояния (аналогичные энтальпии, введенной в § 4.1), которые являются комбинацией параметров состояния. Если в соотношении (4.25) член $T dS$ заменить на $T dS = d(TS) - S dT$, то после очевидных преобразований получаем

$$d(U - TS) + p dV + S dT = 0; \quad (4.27)$$

введя новую переменную $A = U - TS$, называемую свободной энергией или функцией Гельмгольца, перепишем данное соотношение в виде

$$(dA)_{V,T} = 0. \quad (4.28)$$

Аналогичным образом можно ввести еще один удобный параметр состояния с помощью следующего преобразования:

$$d(U - TS + pV) + p dV + S dT = 0; \quad (4.29)$$

свободная энтальпия (или функция Гиббса), равная

$$G = A + pV = H - TS,$$

дает возможность удобной формулировки условия химического равновесия:

$$(dG)_{p,T} = 0. \quad (4.30)$$

4.7. Равновесие в газовых смесях; химический потенциал

Химический потенциал μ_i компонента i в смеси определяется как частная производная от свободной энтальпии G (или энергии) по числу молей n_i этого компонента при постоянных значениях числа молей всех остальных компонентов системы и параметров состояния, соответствующих данному термодинамическому потенциалу:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}. \quad (4.31)$$

Здесь индексы указывают на то, что p , T и все n_j (за исключением n_i) поддерживаются постоянными. Для одного единственного компонента имеет место более простое соотношение:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial(n\bar{G})}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{G}. \quad (4.32)$$

Теперь можно получить выражение для химического потенциала компонента i в газовой смеси. Уравнение (4.29) при $T = \text{const}$ дает для энергии Гиббса выражение

$$(dG)_T = V dp. \quad (4.33)$$

Интегрирование с использованием уравнения состояния идеального газа дает

$$G(T, p) = G^0(T) \int_{p_0}^p V dp' = G^0(T) + \int_{p_0}^p nRT \frac{dp'}{p'} = G^0(T) + nRT \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.34)$$

(индекс «0» снова относится к стандартному давлению). Дифференцируя по количеству молей компонента (n_i), получаем

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (4.35)$$

Для смеси идеальных газов имеем

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (4.36)$$

(детали вывода этого соотношения здесь опущены).

Обобщая теперь полный дифференциал (4.29) энергии Гиббса для индивидуального компонента:

$$dG = V dp - S dT,$$

на смесь идеальных газов и используя определение химического потенциала для идеального газа, получаем

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (4.37)$$

Рассмотрим химическую реакцию $\sum_i \nu_i A_i = 0$ в газовой смеси и введем переменную глубины протекания реакции ξ (которая не зависит от общего количества вещества) с помощью соотношения $dn_i = \nu_i d\xi$ (согласно уравнению реакции для полной конверсии реагентов $\Delta\xi = 1$). Тогда при постоянных T и p в случае равновесия ($dG = 0$) соотношение (4.37) приводит к следующему уравнению (рис. 4.2):

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (4.38)$$

Для реагирующей газовой смеси в состоянии химического равновесия выражение (4.35) для химического потенциала можно подставить в уравнение (4.38). В результате получим следующие соотношения:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p_0} = 0, \quad (4.39)$$

или

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = 0. \quad (4.40)$$

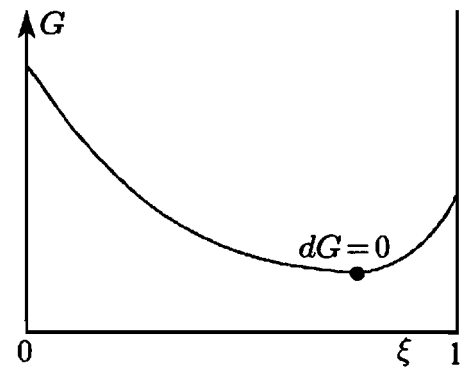


Рис. 4.2. Схематическая зависимость G от ξ

Замечая, что для идеального газа величина

$$\sum \nu_i \mu_i^0 = \sum \nu_i \bar{G}_i^0 = \Delta_R \bar{G}^0 = \Delta_R \bar{H}^0 - T \Delta_R \bar{S}^0$$

представляет собой молярную энергию Гиббса рассматриваемой химической реакции, и вводя константы равновесия K_p и K_c в виде соответствующих соотношений:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad \text{и} \quad K_c = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i}, \quad (4.41)$$

получаем два термодинамические соотношения, которые очень важны для дальнейшего рассмотрения:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT}\right) \quad \text{и} \quad K_c = \exp\left(-\frac{\Delta_R \bar{A}^0}{RT}\right). \quad (4.42)$$

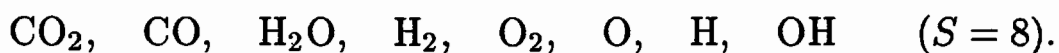
Теперь при помощи (4.41) можно получать количественные данные о составе газовой смеси. Соотношение (4.42) дает возможность вычислять константы равновесия из термодинамических данных (\bar{A}^0 — свободная энергия, соответствующая \bar{G}^0).

4.8. Определение равновесных составов в газовой фазе

Настоящий параграф посвящен вычислению равновесных составов сгоревших газов в процессах горения. В качестве примера будет рассмотрено горение этилен-кислородной смеси. В принципе, необходимо минимизировать величину G ; существует компьютерная программа для решения этой задачи [Gordon, McBride, 1971; Reynolds, 1986].

Выбор химической системы. Прежде всего следует определить число S различных компонентов в реагирующей системе. Нужно рассмотреть все компоненты, имеющие к ней отношение. В случае необходимости можно рассмотреть расширенную систему для того, чтобы описать компоненты с малыми концентрациями.

Пример 4.2. Для описания компонентов, имеющих отношение к сгоревшим газам стехиометрической смеси $C_2H_4-O_2$ (если пренебречь компонентами с малыми концентрациями), необходимо рассмотреть следующий их набор:



Примем для адиабатического пламени температуру горения $T_b = 2973$ К (ее определение обсуждается в § 4.9). В сгоревших газах стехиометрической смеси (например, в случае топлива C_2H_4) углеводороды присутствуют в очень низких концентрациях (это будет показано ниже). В богатых смесях необходимо учитывать только такие углеводороды, как CH_4 (метан) и C_2H_2 (ацетилен). Если в качестве

окислителя используется воздух, то нужно добавить в рассмотрение азот (N_2) и (при необходимости) такие загрязняющие агенты, как NO и HCN .

Определение элементного состава системы. Любая смесь S компонентов (соединений) состоит из относительно небольшого числа K химических элементов. Эти элементы сохраняются и не превращаются друг в друга в результате химических реакций. Такой набор элементов является минимальным необходимым для того, чтобы построить компоненты рассматриваемой системы.

Пример 4.3. Для системы $C_2H_4-O_2$ число различных элементов равно трем ($K = 3$), т.е. система состоит из элементов C , H , и O . Тем не менее для рассматриваемого примера CO будет использоваться как углеродсодержащий, а H_2 и O_2 — как водород- и кислородсодержащий элементы (причина заключается в том, что соответствующие молярные и массовые доли имеют приемлемые значения, в отличие от таковых для атомов).

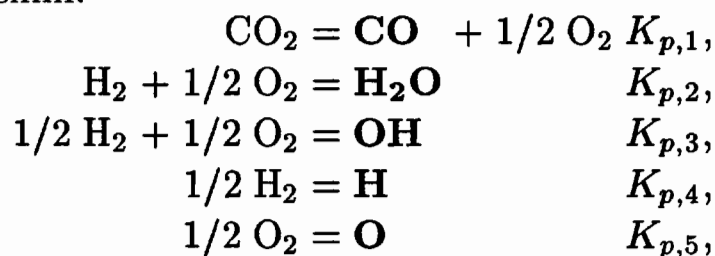
Следует отметить, что выбирать такие элементы надо осторожно (например, CO_2 нельзя использовать как углерод- и кислородсодержащий элемент одновременно, поскольку в этом случае число элементов нельзя менять независимо).

Определение независимых реакций. Химические соединения, которые не являются элементарными компонентами, могут изменяться в химических реакциях. Поэтому необходимо задать только $R = S - K$ независимых условий химического равновесия, аналогичных соотношению (4.38):

$$\sum_{i=1}^S \nu_{ij} \mu_i = 0; \quad j = 1, \dots, R. \quad (4.43)$$

Если заданное число реакций меньше, чем R , или некоторые реакции не являются независимыми, то система недоопределена. Если заданы более R реакций, то система переопределена. Число линейно независимых реакций в системе (4.43) должно быть равно точно R . Оно соответствует рангу матрицы, элементами которой являются величины ν_{ij} .

Пример 4.4. Пусть $R = S - K = 5$; так как компоненты, выделенные жирным шрифтом, участвуют только в одном уравнении, система уравнений:



является линейно независимой.

Формулировка системы уравнений. Для заданных температуры и полного давления система описывается S парциальными давлениями p_i , для чего необходимо S уравнений. Первое уравнение вытекает из очевидного факта — полное давление является суммой парциальных давлений:

$$\sum_{i=1}^S p_i = p. \quad (4.44)$$

Кроме того, элементный состав K элементов в смеси остается постоянным. Поэтому $K - 1$ отношений между числом различных элементов $\frac{N_2}{N_1}, \frac{N_3}{N_1}, \dots, \frac{N_k}{N_1}$ постоянны и равны таким же отношениям в исходной смеси ($c_2/c_1, c_3/c_1, \dots, c_k/c_1$):

$$\frac{N_i}{N_1} = c_i/c_1, \quad i = 2, \dots, K. \quad (4.45)$$

Условия (4.44) и (4.45) образуют систему, состоящую из K линейных уравнений (см. ниже); остающиеся R уравнений, которые необходимы для решения системы, задаются условиями равновесия (4.43):

$$p_j = K_{p,j}^* \cdot \prod_{i=1}^K p_i^{\nu_{ij}}, \quad j = K + 1, \dots, S, \quad (4.46)$$

где $K_{p,j}^*$ — константа равновесия или обратная ей величина. Уравнения (4.46) обычно нелинейны.

Пример 4.5. Для уравнений (4.43)–(4.46) получаем

$$\frac{N_H}{N_{CO}} = c_H/c_O : \quad 2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_{OH} + p_H - c_H/c_O(p_{CO_2} + p_{CO}) = 0,$$

$$\frac{N_O}{N_{CO}} = c_O/c_O :$$

$$2p_{CO_2} + 2p_{O_2} + p_{CO} + p_{H_2O} + p_{OH} + p_O - c_O/c_O(p_{CO_2} + p_{CO}) = 0,$$

суммарное давление:

$$p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2O} + p_{O_2} + p_{H_2} + p_{OH} + p_H + p_O - p_{пол} = 0,$$

условия равновесия дают следующие соотношения:

$$\begin{aligned} p_{CO_2} &= K_{p,1}^{-1} \cdot p_{CO} \sqrt{p_{O_2}}, & p_{H_2O} &= K_{p,2} \cdot p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}, \\ p_{OH} &= K_{p,3} \sqrt{p_{O_2} p_{H_2}}, & p_H &= K_{p,4} \sqrt{p_{H_2}}, \\ p_O &= K_{p,5} \sqrt{p_{O_2}}. \end{aligned}$$

Решение системы уравнений. Системы нелинейных уравнений обычно решают методом Ньютона (см. справочники по численным методам).

Пример 4.6. Пусть $T = 2700\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1$ бар; $c_{\text{H/C}} = 2$; $c_{\text{O/C}} = 3$; $K_{p,1} = 0,498$; $K_{p,2} = 5,00$; $K_{p,3} = 1,06$; $K_{p,4} = 0,363$; $K_{p,5} = 0,304$. Начальное приближение: $p_{\text{CO}}^{(0)} = p_{\text{O}_2}^{(0)} = p_{\text{H}_2}^{(0)} = 0,1$ бар. Численное решение дает: $p_{\text{H}_2}^{(5)} = 0,092$ бар, $p_{\text{O}_2}^{(5)} = 0,103$ бар и $p_{\text{CO}}^{(5)} = 0,210$ бар.

4.9. Определение адиабатической температуры пламени

В закрытой адиабатической системе ($\delta Q = 0$) при постоянном давлении первый закон термодинамики дает $dH = 0$. Кроме того, полная масса системы постоянна.

Поэтому несгоревшие газы (обозначаемые индексом u) и сгоревшие газы (индекс b) имеют одну и ту же удельную энтальпию. Молярные энтальпии сгоревших и несгоревших газов часто отличаются, так как количество молекул в химических реакциях обычно изменяется. Поэтому

$$h^{(u)} = \sum_{j=1}^S w_j^{(u)} h_j^{(u)} = \sum_{j=1}^S w_j^{(b)} h_j^{(b)} = h^{(b)}. \quad (4.47)$$

Аналогично соотношению (4.16) для условий при постоянном давлении выполняется следующее соотношение:

$$h_j^{(b)} = h_j^{(u)} + \int_{T_u}^{T_b} c_{p,j} dT. \quad (4.48)$$

Используя это уравнение, можно определить адиабатическую температуру пламени T_b , т.е. температуру, получающуюся при сгорании смеси при условии, что потерями тепла в окружающую среду можно пренебречь. Величина T_b может быть легко вычислена при помощи простого итерационного метода.

Сначала рассчитываются равновесные составы и энтальпии $h^{(1)}$, $h^{(2)}$ для двух температур, которые ниже и выше, чем ожидаемая температура пламени ($T_1 < T_b$ и $T_2 > T_b$). Затем вычисляются состав и удельная энтальпия $h^{(m)}$ при средней температуре $T_m = (T_2 + T_1)/2$. Если $h^{(u)}$ попадает между $h^{(1)}$ и $h^{(m)}$, то считается, что $T_2 = T_m$, в противном случае считается, что $T_1 = T_m$. Деление интервала пополам продолжается до тех пор, пока результат не становится достаточно точным. Причина применения именно такого метода заключается в монотонной зависимости энтальпии от температуры.

Примеры адиабатических температур пламен T_b и соответствующих составов x_b представлены в табл. 4.2 [Gaydon, Wolfhard, 1979]. Численные значения относятся к $T_u = 298\text{ K}$, $p = 1$ бар; равновес-

Таблица 4.2

Адиабатические температуры пламен T_b и составы x_i в стехиометрических смесях

Смесь	H ₂ /возд.	H ₂ /O ₂	CH ₄ /возд.	C ₂ H ₂ /возд.	C ₂ N ₂ /O ₂
T_b [К]	2380,	3083,	2222,	2523,	4850,
H ₂ O	0,320	0,570	0,180	0,070	—
CO ₂	—	—	0,085	0,120	0,000
CO	—	—	0,009	0,040	0,660
O ₂	0,004	0,050	0,004	0,020	0,000
H ₂	0,017	0,160	0,004	0,000	—
OH	0,010	0,100	0,003	0,010	—
H	0,002	0,080	,0004	0,000	—
O	,0005	0,040	,0002	0,000	0,008
NO	,0005	—	0,002	0,010	,0003
N ₂	0,650	—	0,709	0,730	0,320

ными концентрациями можно пренебречь, но они никогда не равны нулю.

4.10. Таблицы термодинамических данных

Термодинамические данные для большого числа молекул, радикалов, ионов и атомов как функции температуры представлены в виде таблиц [Stull, Prophet, 1971; Kee et al., 1987; Burcat, 1984]. В широко известных таблицах JANAF [Stull, Prophet, 1971] приведены такие термодинамические величины, как \bar{C}_p^0 , \bar{S}^0 , $-(\bar{G}^0 - \bar{H}_{298}^0)/T$, $\bar{H}^0 - \bar{H}_{298}^0$, $\Delta\bar{H}_f^0$, $\Delta\bar{G}_f^0$ и $\lg K_p$, как функции температуры для большого числа в основном неорганических молекул, радикалов и ионов. Все другие термодинамические функции могут быть вычислены по этим табулированным термодинамическим параметрам. Величина логарифма константы равновесия при постоянном объеме ($\lg K_p$) для образования компонента из элементов весьма полезна, поскольку дает возможность вычислить свободную энтальпию $\Delta\bar{G}_f^0(T)$ (см. (4.42)). Пример данных из таблиц JANAF представлен в табл. 4.3.

Температурные зависимости теплоемкостей некоторых компонентов показаны на рис. 4.3. При низких температурах возбуждаются только поступательные степени свободы частицы и молярная теплоемкость (при постоянном объеме) равна $(3/2)R$. При более высоких температурах в теплоемкость дают вклад две вращательные степени свободы (для двухатомных молекул; рис. 4.4) и она становится равной $(5/2)R$. При еще более высоких температурах начинают возбуждаться колебательные степени свободы частицы, молярная теплоемкость

Таблица 4.3

Термодинамические данные для $\text{H}_2\text{O}(g)$; $T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p^0 = 1 \text{ бар}$
 [Stull, Prophet, 1971]

Вода (H_2O)	Идеальный газ	$M = 18,01528$ г/моль	$\Delta \bar{H}_{f,298}^0 = -241,826$ кДж/моль	
T, K	\bar{C}_p^0 , Дж/(моль · К)	\bar{S}^0 , Дж/(моль · К)	$\bar{H}^0 - \bar{H}_{298}^0$, кДж/моль	$\lg K_p$
0	0,000	0,000	-9,904	∞
100	33,299	152,388	-6,615	123,579
200	33,349	175,485	-3,282	60,792
298	33,590	188,834	0,000	40,047
300	33,596	189,042	0,062	39,785
400	34,262	198,788	3,452	29,238
500	35,226	206,534	6,925	22,884
600	36,325	213,052	10,501	18,631
700	37,495	218,739	14,192	15,582
800	38,721	223,825	18,002	13,287
900	39,987	228,459	21,938	11,496
1000	41,268	232,738	26,000	10,060
1100	42,536	236,731	30,191	8,881
1200	43,768	240,485	34,506	7,897
1300	44,945	244,035	38,942	7,063
1400	46,054	247,407	43,493	6,346
1500	47,090	250,620	48,151	5,724
1600	48,050	253,690	52,908	5,179
1700	48,935	256,630	57,758	4,698
1800	49,749	259,451	62,693	4,269
1900	50,496	262,161	67,706	3,885
2000	51,180	264,769	72,790	3,540
2100	51,823	267,282	77,941	3,227
2200	52,408	269,706	83,153	2,942
2300	52,947	272,048	88,421	2,682
2400	53,444	274,312	93,741	2,443
2500	53,904	276,503	99,108	2,223
3000	55,748	286,504	126,549	1,344
3500	57,058	295,201	154,768	0,713
4000	58,033	302,887	183,552	0,239
5000	59,390	315,993	242,313	-0,428

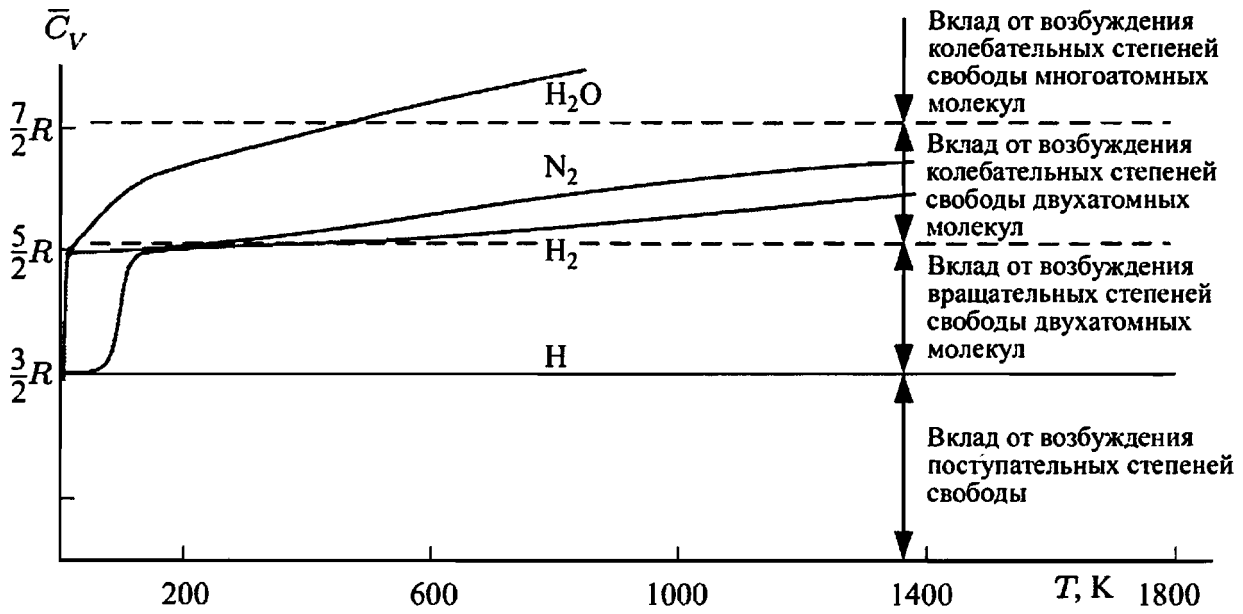


Рис. 4.3. Температурная зависимость молярной теплоемкости H, H₂, N₂ и H₂O

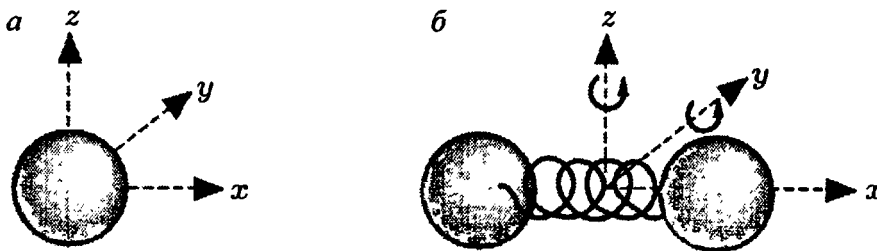


Рис. 4.4. Поступательное движение одноатомного компонента (а); поступательное, вращательное и колебательное движение двухатомного компонента (б)

достигает $(7/2)R$ для двухатомных молекул и даже больших значений для многоатомных молекул.

Только несколько термодинамических параметров, приводимых в таблицах, определяются с помощью калориметрических измерений. Большинство табулированных данных находится из теоретических вычислений и спектроскопических данных, позволяющих добиться более высокой точности. К сожалению, удовлетворительные данные имеются только для небольшого числа соединений. Даже для таких важных радикалов как CH_3 , C_2H_3 и C_2H , которые можно обнаружить почти в любой системе, связанной с процессом горения, все еще ощущается недостаток термодинамических данных [Baulch et al., 1991].

Существует два метода представления термодинамических и термохимических данных. В первом из них табличные значения необходимых термодинамических параметров даются через определенный интервал температур, а искомые значения вычисляются посредством интерполяции (интерполяционная схема). Однако этот метод требует обработки больших массивов данных, трудоемких алгоритмов и боль-

ших объемов памяти. Кроме того, он не позволяет выйти за пределы затабулированного температурного интервала. Поэтому чаще используется второй метод, суть которого заключается в представлении термодинамических характеристик веществ в виде полиномов по степеням температуры. Обычно молярные теплоемкости \bar{C}_p^0 представляются в виде полиномов четвертого порядка по температуре:

$$\bar{C}_p^0/R = \bar{C}_{p,1}^0 + \bar{C}_{p,2}^0 T + \bar{C}_{p,3}^0 T^2 + \bar{C}_{p,4}^0 T^3 + \bar{C}_{p,5}^0 T^4. \quad (4.49)$$

Кроме того, для вычисления энтальпий и энтропий необходимо знать две постоянные интегрирования:

$$\bar{H}_T^0 = \bar{C}_{p,6}^0 R + \int_{T'=298\text{K}}^T \bar{C}_p^0 dT' \quad \text{и} \quad \bar{S}_T^0 = \bar{C}_{p,7}^0 R + \int_{T'=298\text{K}}^T \frac{\bar{C}_p^0}{T'} dT', \quad (4.50)$$

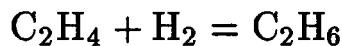
где

$$\bar{C}_{p,6}^0 R = \bar{H}_{298}^0, \quad \bar{C}_{p,7}^0 R = \bar{S}_{298}^0.$$

Для повышения точности обычно используются два различных полинома для низких ($T < 1000$ К) и высоких ($T > 1000$ К) температур. Примеры коэффициентов этих двух полиномов для ряда компонентов, относящихся к процессам горения, приведены в табл. 4.4.

4.11. Задачи

Задача 4.1. а) Определить константу равновесия K_p реакции



при температуре

$$T = 298 \text{ К.}$$

б) Для этой же реакции определить равновесный состав (т.е. парциальные давления различных компонентов) при температуре 298 К и давлении 1 бар. Отношение числа атомов углерода к числу атомов водорода должно быть равно

$$c_{\text{C}/\text{H}} = 1/3.$$

Задача 4.2. Вычислить температуру адиабатического пламени для стехиометрической смеси C_3H_8 с O_2 . Наличием продуктов диссоциации, таких как Н, О, ОН и т.д., пренебречь, т.е. единственными продуктами реакции считать воду и углекислый газ — CO_2 ($T_0 = 298$ К, $p = 1$ бар, идеальный газ). Предположить, что

$$\begin{aligned} \bar{C}_p(\text{H}_2\text{O}) &= \bar{C}_p(\text{CO}_2) = \\ &= 71 \text{ Дж} [\text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}] + (T - 298 \text{ К}) \cdot 0,080 \text{ Дж} [\text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}]. \end{aligned}$$

Таблица 4.4

Примеры термодинамических данных, представленных в полиномиальной форме [Кее et al., 1987; Вугсат, 1984]; два набора по 7 полиномиальных коэффициентов представлены в строчках 2–4

N ₂	J3/77	G	300,000	5000,000	1
	0,16022128E+01	0,62936893E-06	0,11441022E-09	-0,78057465E-14	2
	-0,89008093E+03	0,63964897E+01	0,37044177E+01	-0,14218753E-02	3
	-0,12028885E-08	-0,13954677E-13	-0,10640795E+04	0,22336285E+01	4
CO	J9/65	G	300,000	5000,000	1
	0,29840696E+01	0,14891390E-02	-0,57899684E-06	0,10364577E-09	-0,69353550E-14
	-0,14245228E+05	0,63479156E+01	0,37100928E+01	-0,16190964E-02	0,36923594E-05
	-0,20319674E-08	0,23953344E-12	-0,14356310E+05	0,29555351E+01	4
CO ₂	J9/65	G	300,000	5000,000	1
	0,44608041E+01	0,30981719E-02	-0,12392571E-05	0,22741325E-09	-0,15525954E-13
	-0,48961442E+05	-0,98635982E+00	0,24007797E+01	0,87350957E-02	-0,66070878E-05
	0,20021861E-08	0,63274039E-15	-0,48377527E+05	0,96951457E+01	4
H ₂	J3/77	G	300,000	5000,000	1
	0,30667095E+01	0,57473755E-03	0,13938319E-07	-0,25483518E-10	0,29098574E-14
	-0,86547412E+03	-0,17798424E+01	0,33553514E+01	0,50136144E-03	-0,23006908E-06
	-0,47905324E-09	0,48522585E-12	-0,10191626E+04	-0,35477228E+01	4
H ₂ O	J3/79	G	300,000	5000,000	1
	0,26110472E+01	0,31563130E-02	-0,92985438E-06	0,13331538E-09	-0,74689351E-14
	-0,29868167E+05	0,72091268E+01	0,41677234E+01	-0,18114970E-02	0,59471288E-05
	-0,48692021E-08	0,15291991E-11	-0,30289969E+05	-0,73135474E+00	4

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Процессы молекулярного переноса, т.е. диффузия, теплопроводность и вязкость, имеют в своей основе одно явление: соответствующие физические свойства распространяются в среде за счет движения молекул рассматриваемой среды. Диффузия представляет собой перенос массы за счет градиентов концентрации, вязкость — перенос импульса за счет градиентов скорости, теплопроводность — перенос энергии за счет градиентов температуры. Кроме того, существуют и другие явления, которые связаны с переносом массы за счет градиентов температуры, такие как термодиффузия (эффект Соре), и переносом энергии за счет градиентов концентрации (эффект Дюфо). Влияние последних эффектов обычно очень мало, и ими часто пренебрегают при расчете процессов горения. Детальное обсуждение явлений переноса можно найти в книгах [Hirschfelder et al., 1964; Bird et al., 1960].

5.1. Простая физическая модель процессов переноса

Простую физическую модель процессов переноса можно построить, рассмотрев два соседних слоя газа в системе (рис. 5.1). Если существует градиент $\partial q/\partial z$ некоторого физического параметра q в направлении z , то для молекул, имеющих координату z , средняя величина этого параметра будет равна q , а для молекул с координатой $z + dz$ средняя величина этого параметра будет равна $q + (\partial q/\partial z) dz$. Движение молекул является абсолютно неупорядоченным (молекулярный хаос). Их распределение по наиболее вероятным скоростям дается распределением Максвелла–Больцмана, которое устанавливает распределение молекул газа по координатам и скоростям при наличии произвольного потенциального силового поля. Согласно последнему числу частиц со скоростями в интервале $\Delta\nu$ равно

$$N(\nu)\Delta\nu \propto \nu^2 \exp(-\nu^2/kT)\Delta\nu$$

(см. [Atkins, 1996]). Молекулярное движение заставляет некоторые молекулы двигаться из одного слоя в другой. Поскольку слои газа имеют различные средние значения параметра q (например, импульса, внутренней энергии, концентрации), в обоих направлениях переносится разное количество импульса, энергии и массы (из слоя 1 в слой 2 и наоборот). В результате формируется непрерывный молекулярный обмен (молекулярный поток). Из кинетической теории газов следует,

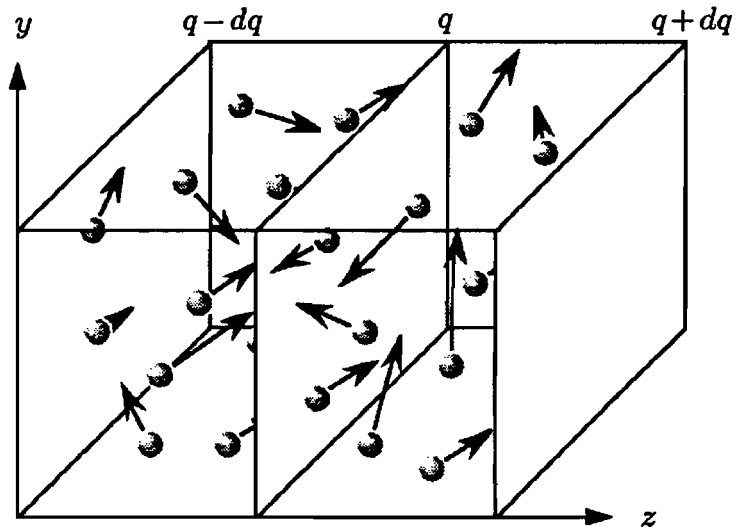


Рис. 5.1. Схематическая иллюстрация двух слоев в газовой фазе с несколькими различными свойствами (параметр q в направлении z имеет градиент $\partial q/\partial z$)

что перенос происходит тем быстрее, чем выше средняя скорость молекул и чем больше средняя длина свободного пробега (т.е. расстояние, которое молекула преодолевает до столкновения с другой молекулой).

Упрощенная кинетическая теория газов основана на предположении о том, что частицы (атомы и молекулы) представляют собой жесткие сферы, которые взаимодействуют исключительно за счет упругих столкновений. В действительности существуют отклонения от этих предположений. Молекулы имеют сложную структуру и, очевидно, отличаются от сферической геометрии. Кроме того, модель упругих столкновений предполагает, что частицы взаимодействуют лишь в момент соударения, а в действительности между ними существуют силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Потенциалы межмолекулярного взаимодействия, описывающие притяжение и отталкивание молекул или атомов, существенно отличаются от идеального потенциала взаимодействия жестких сфер.

В большинстве случаев межмолекулярные взаимодействия могут быть описаны при помощи потенциала Леннарда-Джонса (сила $F = -dE_{\text{пот}}/dr$; рис. 5.2). Этот потенциал характеризуется диаметром молекулы σ и глубиной межмолекулярного потенциала ϵ . Параметры потенциала для ряда молекул и атомов приведены в табл. 5.1. Они применяются для определения приведенных интегралов столкновений, которые необходимы для вычисления факторов, учитывающих отклонения от идеальной модели взаимодействия жестких сфер (т.е. для описания поведения реального газа). Например, две константы a и b , используемые в уравнении Ван-дер-Ваальса состояния реального газа:

$$(p + a/\bar{V}^2)(\bar{V} - b) = RT,$$

связаны с внутренним давлением, обусловленным силами притяжения между молекулами (a/\bar{V}^2), и с влиянием собственного объема

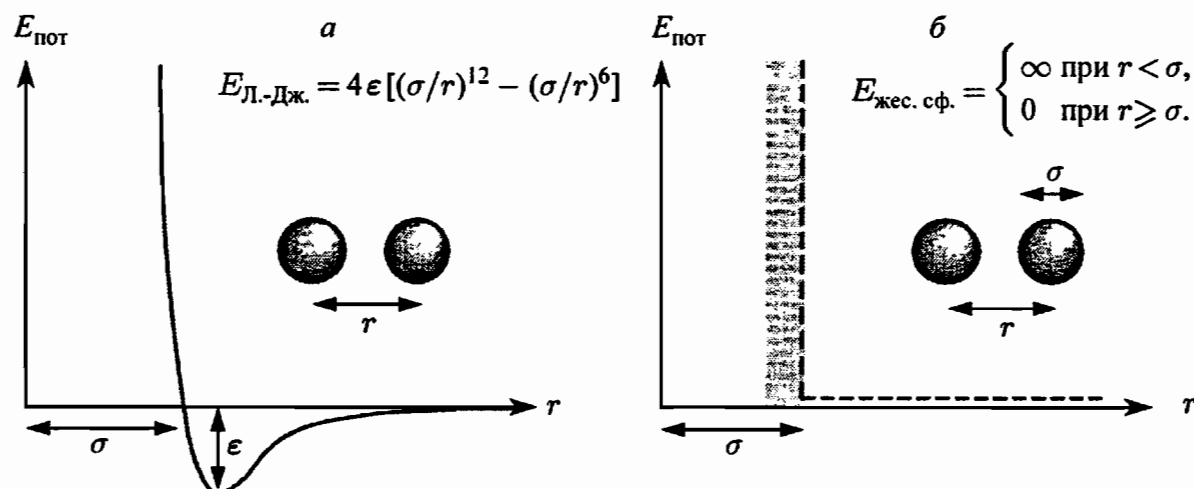


Рис. 5.2. Потенциал Леннарда-Джонса (а) и потенциал взаимодействия жестких сфер (б)

молекул (б). Константа b учитывает действие сил отталкивания между молекулами и равна учетверенному объему молекул в одном моле газа.

Т а б л и ц а 5.1

Молекулярные данные для расчета коэффициентов переноса некоторых молекул и атомов [Wagnatz, 1979, 1981a]; $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана

Компонент	σ , нм	ϵ/k , К
H	0,205	145
O	0,275	80
H ₂	0,292	38
O ₂	0,346	107
N ₂	0,362	97
H ₂ O	0,260	572
CO	0,365	98
CO ₂	0,376	244
CH ₄	0,375	140
C ₂ H ₆	0,432	246
C ₃ H ₈	0,498	267

Фундаментальной характеристикой столкновений частиц (атомов и молекул) является понятие средней длины свободного пробега, которая определяется как среднее расстояние, преодолеваемое частицей между двумя последовательными столкновениями. Выделенная молекула совершит столкновение, когда ее центр окажется на расстоянии σ от центра любой другой молекулы (рис. 5.3).

Для количественного анализа (см., например, [Kauzmann, 1966]; для краткости изложения формулируемые ниже аргументы не яв-

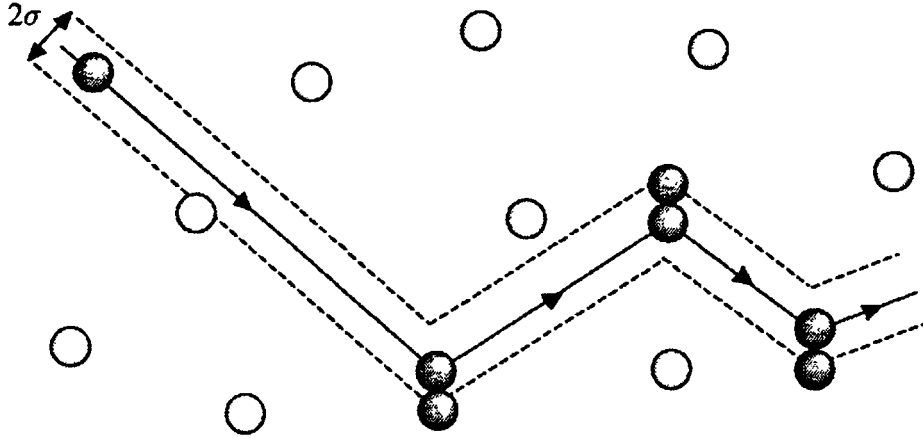


Рис. 5.3. Схематическая иллюстрация столкновений частиц, представляющих собой жесткие сферы

ляются строгими) предположим, что рассматриваемая частица A движется со средней скоростью \bar{v} , а другие частицы покоятся. Зигзагообразная траектория частицы A показана на рис. 5.3. Теперь представим (игнорируя ограничения, накладываемые законами столкновений), что эта траектория выпрямлена и образует цилиндр объемом $V = \pi\sigma^2\bar{v} \cdot \Delta t$, где Δt — время до столкновения, а $\bar{v}\Delta t$ — длина цилиндра. Тогда число частиц, попавших в объем этого цилиндра (или число столкновений), будет равно

$$N = \pi\sigma^2\bar{v}\Delta t[n] \quad (N = 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \text{ при нормальных условиях:} \\ p = 1 \text{ атм., } T = 273,15 \text{ К}), \quad (5.1)$$

где $[n] = c \cdot N_A$ — концентрация частиц (c — молярная концентрация, N_A — число Авогадро). Отношение расстояния, пройденного частицей ($\bar{v}\Delta t$), к числу столкновений N даст среднюю длину свободного пробега частицы:

$$l_{\text{стол}} = \frac{\bar{v}\Delta t}{\pi\sigma^2\bar{v}\Delta t[n]} = \frac{1}{\pi\sigma^2[n]} \quad (l_{\text{стол}} = 60 \text{ нм при нормальных условиях}). \quad (5.2)$$

В случае столкновений частицы A с частицами B уравнение (5.1) должно быть изменено:

$$N_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_A\Delta t[n_B], \quad (5.3)$$

где $2\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$. Полное число столкновений частиц сорта A с частицами сорта B при относительной скорости $\bar{v}_{AB} = (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2}$ можно получить, умножив (5.3) на число частиц ($V[N_A]$) сорта A . В результате получаем число столкновений в единицу времени в единичном объеме:

$$N_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_{AB}[n_A][n_B] \\ (\text{с } \pi\sigma_{AB}^2\bar{v}_{AB} = 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \text{ при нормальных условиях}). \quad (5.4)$$

5.2. Теплопроводность в газах

Согласно эмпирически установленному закону теплопроводности Фурье плотность теплового потока j_q пропорциональна градиенту температуры [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]:

$$j_q = \frac{\partial Q}{\partial t A} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad [\text{Вт/м}^2]. \quad (5.5)$$

Это означает, что тепловой поток направлен из области с высокой температурой в сторону области с более низкой температурой (рис. 5.4). Коэффициент пропорциональности λ называется коэффициентом теплопроводности.

Прибор для измерения теплопроводности обычно состоит из горячей проволоочки или нагретого цилиндра, расположенных внутри другого цилиндра (концентрическое расположение), температура которого отличается от температуры внутреннего цилиндра или проволоочки. Исследуемый газ находится между цилиндрами. Теплопроводность в газе изменяет температуру обоих цилиндров, и коэффициент теплопроводности может быть вычислен по их температурам.

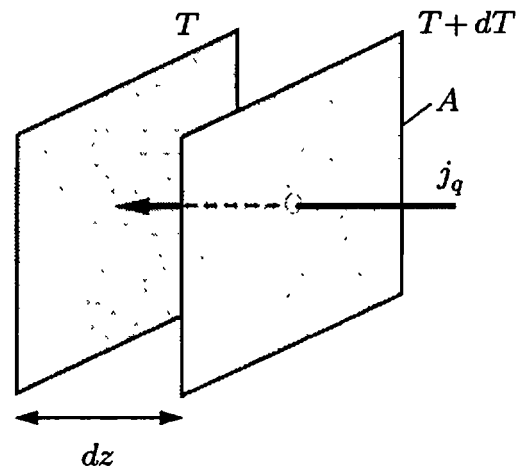


Рис. 5.4. Схематическая иллюстрация теплового потока j_q , вызванного градиентом температуры

Согласно кинетической теории идеального газа, состоящего из абсолютно упругих сфер [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964], коэффициент теплопроводности λ равен произведению концентрации частиц n , средней тепловой скорости \bar{v} , молекулярной теплоемкости при постоянном объеме c_V и средней длины свободного пробега $l_{\text{стол}}$ (см. § 5.1): $\lambda \propto n\bar{v}c_V l_{\text{стол}}$, что в результате дает следующую формулу:

$$\lambda = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2} \frac{c_V}{m}. \quad (5.6)$$

Здесь m — масса частицы (атома или молекулы), $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа, σ — диаметр частицы и

$$\lambda = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \frac{c_V}{m} = \frac{\lambda_{\text{ж.сф}}}{\Omega^{(2,2)*}}, \quad (5.7)$$

где $c_V = \bar{C}_V/N_A$ — молекулярная теплоемкость. Учет эффектов реального газа изменяет результат, полученный для идеального газа, состоящего из жестких сфер, на множитель $\Omega^{(2,2)*}$ (приведенный интеграл столкновений). В приближении потенциала Леннарда-Джон-

са приведенный интеграл столкновений $\Omega^{(2,2)*}$ зависит только от приведенной температуры T^* , которая является отношением абсолютной температуры T и глубины потенциала межмолекулярного взаимодействия:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}.$$

Температурная зависимость $\Omega^{(2,2)*}$ показана на рис. 5.5 (см. § 5.4). Отметим, что изменение в результате коррекции интеграла столкновений

может достигать двух раз [Hirschfelder et al., 1964].

Для практических целей часто используется следующая, более удобная, формула для коэффициента теплопроводности (для одноатомных газов с $c_V = 3/2 \cdot k$):

$$\lambda = 8,323 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{К} \cdot \text{с}} \right]. \quad (5.8)$$

Размерности величин в этой формуле следующие: T — К, M — г/моль, σ — нм. Видно, что коэффициент теплопроводности пропорционален

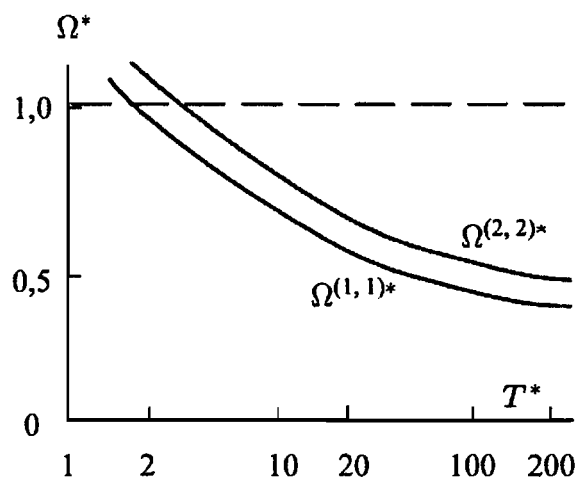


Рис. 5.5. Температурная зависимость $\Omega^{(2,2)*}$ и $\Omega^{(1,1)*}$

корню квадратному из температуры ($\lambda \sim T^{1/2}$) и не зависит от давления. В процессах горения обычно имеют дело с газовой смесью большого числа различных компонентов. В этом случае необходимо знать коэффициент теплопроводности смеси. Для смеси газов коэффициент теплопроводности можно вычислить по коэффициентам теплопроводности λ_i и мольным долям x_i индивидуальных компонентов i с точностью $10 \div 20 \%$, используя эмпирический закон [Mathur et al., 1967]:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i x_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right]. \quad (5.9)$$

Если требуется более высокая точность ($5 \div 10 \%$), необходимо использовать более сложную формулу:

$$\lambda = \sum_{i=1}^S \frac{\lambda_i}{1 + \sum_{k \neq i} x_k \cdot 1,065 \Phi_{ik}}, \quad (5.10)$$

в которой поправочные множители Φ_{ik} зависят от коэффициентов вязкости μ_i (см. § 5.3) и мольных масс M_i компонент i :

$$\Phi_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_k} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_k} \right)^{1/2} \left(\frac{M_k}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2. \quad (5.11)$$

5.3. Вязкость газов

Закон Ньютона для вязкости гласит, что плотность потока импульса j_{mv} пропорциональна градиенту скорости (см., например, [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]):

$$j_{mv} = \frac{\partial(mu)}{\partial t \cdot A} = -\mu \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (5.12)$$

Таким образом, импульс (момент количества движения) переносится из области с высокой скоростью к области с более низкой скоростью (рис. 5.6). Коэффициент пропорциональности μ называется коэффициентом вязкости. Формула (5.12) справедлива для простого случая, представленного на рис. 5.6, когда существует градиент только в направлении z . Общий случай, зависящий от природы вектора скорости, будет обсуждаться в гл. 11.

Коэффициенты вязкости можно измерить, помещая исследуемый газ между двумя концентрическими вращающимися цилиндрами (см. измерения коэффициентов теплопроводности, § 5.2). Коэффициент вязкости вычисляется из величины измеряемого вращающего момента. Другой метод основан на законе Хагена–Пуазейля для ламинарного течения, который гласит, что объем ΔV , протекающий сквозь капиллярную трубку за время Δt , обратно пропорционален коэффициенту вязкости (r — радиус капиллярной трубки, l — длина трубки, Δp — разность давлений на входе и выходе трубки):

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\mu l}, \quad (5.13)$$

что является результатом интегрирования соотношения (5.12). Кинетическая теория газов при использовании потенциала межмолекулярного взаимодействия для жестких сфер (см., например, [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]) предсказывает, что коэффициент вязкости μ пропорционален произведению концентрации частиц n , средней тепловой скорости \bar{v} молекулярной массы m , и средней длины свободного пробега $l_{\text{стол}}$ (см. § 5.1): $\mu \propto [n]\bar{v}ml_{\text{стол}}$, что приводит к соотношению

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2}, \quad \text{или} \quad \mu = \frac{2}{5} \frac{m}{c_v} \lambda. \quad (5.14)$$

Для более точного предсказания коэффициента вязкости μ , как и ранее для коэффициента теплопроводности, необходимо рассмотреть эффекты реального газа с использованием потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда–Джонса. Включение в рассмотрение эффектов реального газа изменяет результат, полученный для

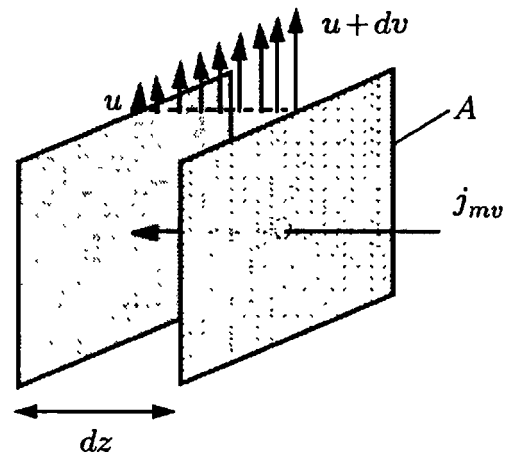


Рис. 5.6. Схематическая иллюстрация потока импульса j_{mv} , вызванного градиентом скорости

идеального газа жестких сфер, на множитель $\Omega^{(2.2)*}$ (приведенный интеграл столкновений):

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2.2)*}} = \frac{\mu_{\text{ж.сф}}}{\Omega^{(2.2)*}}. \quad (5.15)$$

Аналогично коэффициенту теплопроводности, коэффициент вязкости не зависит от давления и пропорционален корню квадратному из температуры ($\mu \sim T^{1/2}$). Для практического применения удобно использовать формулу

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^8 \frac{\sqrt{\mu T}}{\sigma^2 \Omega^{(2.2)*}} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} \right], \quad (5.16)$$

где M выражено в г/моль, T — в К, σ — в нм. Для смесей различных компонентов, аналогично случаю теплопроводности, можно использовать следующее эмпирическое соотношение (с точностью до 10%):

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_i x_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{x_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right]. \quad (5.17)$$

Более высокой точностью (до 5%) обладает формула Вильке [Wilke, 1950]:

$$\mu = \sum_{i=1}^S \frac{\mu_i}{1 + \sum_{k \neq i} \frac{x_k}{x_i} \Phi_{ik}}. \quad (5.18)$$

Поправки Φ_{ik} вычисляются по формуле (5.11) с использованием мольных масс и коэффициентов вязкости индивидуальных компонентов.

5.4. Диффузия в газах

Для переноса массы, обусловленного градиентом концентрации (рис. 5.7), закон Фика гласит, что поток массы j_m пропорционален градиенту концентрации (см., например, [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]):

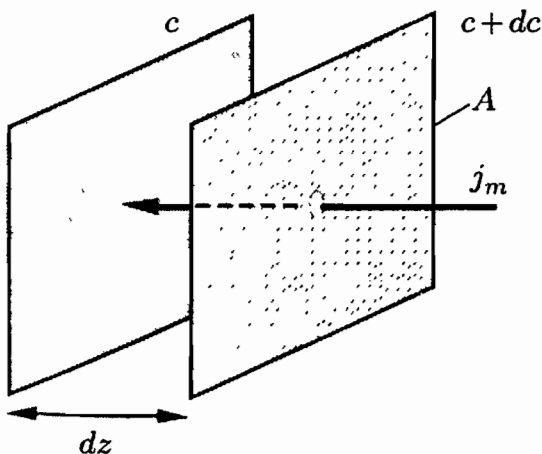


Рис. 5.7. Схематическая иллюстрация потока массы j_m , вызванного градиентом концентрации

$$j_m = \frac{\partial m}{\partial t A} = -D \rho \frac{\partial c}{\partial z} \left[\frac{\text{кг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right]. \quad (5.19)$$

Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом диффузии. Его можно определить из измерений перемещения частиц с изотопными метками. При этом важно полностью устранить конвекцию, которая делает измерения коэффициента диффузии невозможными.

Для идеальных газов, когда используется потенциал межмолекулярного взаимодействия жестких сфер, коэффициент самодиффузии D

пропорционален средней тепловой скорости молекул \bar{v} и средней длине свободного пробега $l_{\text{стол}}$ (см. § 5.1): $D \propto \bar{v}l_{\text{стол}}$, что дает следующее соотношение (см., например, [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]):

$$D = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2} \frac{1}{\rho} = \frac{6}{5} \frac{\mu}{\rho} = \frac{6}{5} \nu, \quad (5.20)$$

где $\nu = \mu/\rho$ — кинематическая вязкость. Отсюда с учетом соотношения (5.14) для жестких сфер находим $D = \nu = \alpha$ (где $\alpha = \lambda(m/\rho c v)$ — коэффициент температуропроводности). При учете межмолекулярного взаимодействия, когда используется потенциал Леннарда–Джонса, результат, полученный для идеального газа жестких сфер, изменяется на множитель $1/\Omega^{(1.1)*}$ (приведенный интеграл столкновений):

$$D = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(1.1)*}} \frac{1}{\rho} = \frac{D_{\text{ж.сф}}}{\Omega^{(1.1)*}}. \quad (5.21)$$

Для потенциала Леннарда–Джонса приведенный интеграл столкновений $\Omega^{(1.1)*}$ (аналог интеграла столкновений $\Omega^{(2.2)*}$) является функцией только приведенной температуры $T^* = kT/\varepsilon$. Температурная зависимость интеграла столкновений $\Omega^{(1.1)*}$ вместе с температурной зависимостью интеграла столкновений $\Omega^{(2.2)*}$ были показаны на рис. 5.5. Отметим, что коррекция может достигать двух раз.

В случае смеси двух компонентов формула (5.21) изменяется и вместо массы m используется приведенная масса $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Средние молекулярные параметры σ_{12} (а также приведенная температура T_{12}^*) для этого случая удовлетворительно аппроксимируются следующими соотношениями:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}. \quad (5.22)$$

Таким образом, для коэффициента бинарной диффузии D_{12} компонента 1 в компонент 2 получаем

$$D_{12} = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi k T \cdot 2 m_1 m_2 / (m_1 + m_2)}}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega^{(1.1)*}(T_{12}^*)} \frac{1}{\rho}. \quad (5.23)$$

На практике соотношение (5.23) используется в виде формулы для бинарных коэффициентов диффузии D_{12} :

$$D_{12} = 2,662 \cdot 10^{-9} \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}}}{p \sigma_{12}^2 \Omega^{(1.1)*}(T_{12}^*)} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right], \quad (5.24)$$

где давление p выражено в барах, температура T — в К, молекулярный радиус σ — в нм, а молярные массы M_1, M_2 — в г.

В отличие от коэффициентов теплопроводности и вязкости, для коэффициента диффузии имеем $D \sim T^{3/2}$ и $D \sim 1/p$. Коэффициенты диффузии зависят от давления.

Для смесей газов можно использовать эмпирические законы для расчета диффузии компонента i в смесь всех других компонентов M [Stefan, 1874]:

$$D_i^M = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij}}, \quad (5.25)$$

где w_i обозначает массовую долю компонента i ; x_j — мольную долю компонента j ; D_{ij} — бинарный коэффициент диффузии. Погрешность этой хорошо известной формулы составляет 10%. Теория Чепмена–Энскога (см., например, [Curtiss, Hirschfelder, 1959; Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]) дает более аккуратные выражения для коэффициентов теплопроводности, вязкости и диффузии, но за счет существенного увеличения сложности вычислений для получения этих выражений.

5.5. Термодиффузия, эффект Дюфо, диффузия под действием давления

Термодиффузия (эффект Соре) представляет собой диффузию массы вещества за счет градиента температуры. Она действует наряду с обычным диффузионным переносом массы. С учетом термодиффузии плотность диффузионного потока $j_{m,i}$ компонента i дается следующим соотношением [Bird et al., 1960; Hirschfelder et al., 1964]:

$$j_{m,i} = -D_i^M \rho \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (5.26)$$

где D_i^T называется коэффициентом термодиффузии. Термодиффузия важна только для легких компонентов (H, H₂, He) и при низких температурах. Поэтому очень часто в расчетах процессов горения ей пренебрегают, хотя это и является грубым приближением (детальное рассмотрение термодиффузии можно найти в справочниках по термодинамике необратимых процессов, например, [Hirschfelder et al., 1964]).

Согласно термодинамике необратимых процессов существует перенос тепла, вызванный градиентами концентрации (эффект Дюфо), т.е. процесс, обратный процессу термодиффузии. Эффект Дюфо пренебрежимо мал в процессах горения, хотя он может и не быть пренебрежимо малым в других химически реагирующих потоках. На рис. 5.8 показаны выражения для плотностей потоков и движущие силы процессов переноса [Onsager, 1931; Hirschfelder et al., 1964]. Симметрия матрицы коэффициентов переноса, определенной таким образом, приводит к равенству коэффициентов переноса для эффектов Соре и Дюфо [Onsager, 1931].

Движущая сила Поток	Градиент скорости	Градиент температуры	Градиент концентрации
Момент	Закон Ньютона (μ)		
Энергия		Закон Фурье (λ)	Эффект Дюфо (D_i^T)
Масса		Эффект Соре (D_i^T)	Закон Фика (D)

Рис. 5.8. Потоки и движущие силы процессов переноса

Еще одним эффектом, которым обычно пренебрегают в процессах горения, является диффузия под действием давления, т.е. диффузия, обусловленная градиентом давления [Hirschfelder et al., 1964].

5.6. Сравнение с экспериментом

На ряде рисунков, приведенных ниже, даны примеры сопоставления рассчитанных и экспериментально измеренных коэффициентов переноса μ , λ и D .

Первым примером (рис. 5.9) является сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных коэффициентов вязкости [Warnatz, 1978b]. Для лучшего представления температурной зависимости коэффициенты вязкости поделены на температуру. Можно видеть, что измерения, имеющие большую абсолютную погрешность (заштрихованные квадраты), могут, тем не менее, дать полезную информацию (в данном случае, для температурной зависимости μ). Расхождение между измеренными и рассчитанными коэффициентами вязкости обычно не превышает 1%. По этой причине значения вязкости преимущественно используются для определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия, таких как параметры, представленные в табл. 5.1 (коэффициенты теплопроводности не годятся для этих целей из-за поправки Эйкена, обсуждаемой ниже).

Второй пример (рис. 5.10) демонстрирует сравнение между экспериментально измеренными и рассчитанными значениями теплопроводности [Warnatz, 1979]. В этом случае расхождение больше из-за вклада внутренних степеней свободы многоатомных молекул.

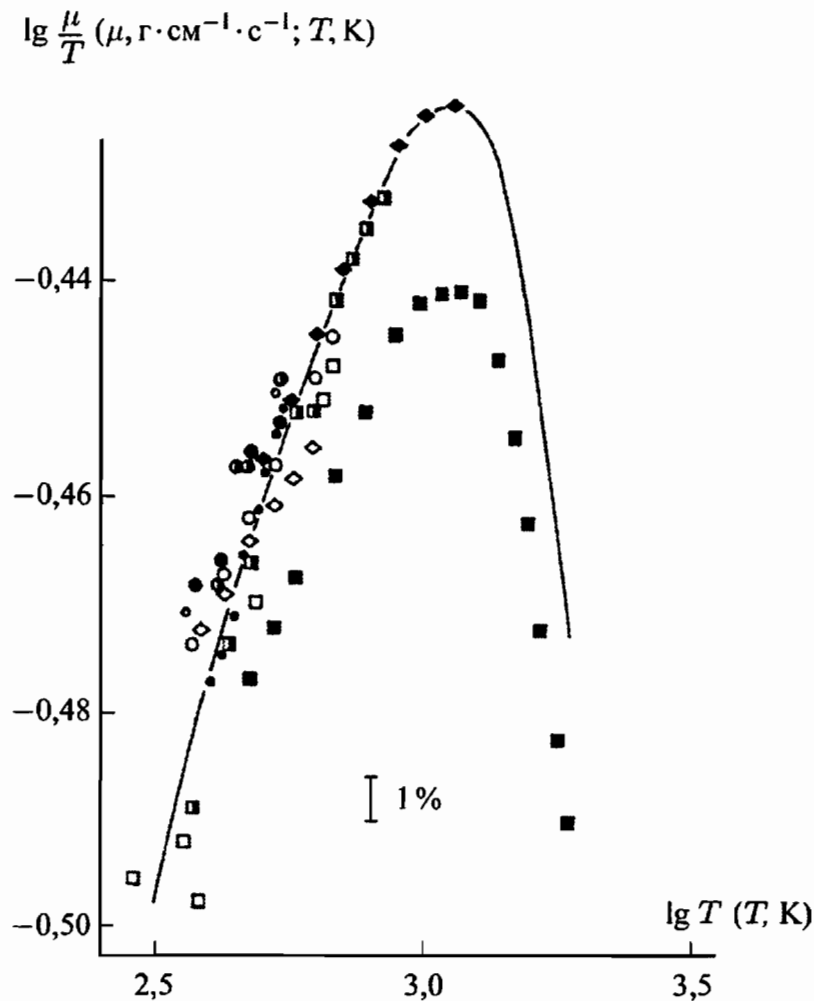


Рис. 5.9. Сравнение экспериментально измеренных (точки) и рассчитанных с помощью выражения (5.16) (сплошная линия) коэффициентов вязкости водяного пара

Для коррекции данного эффекта используется поправка Эйкена [Hirschfelder et al., 1964]:

$$\lambda_{\text{полиат}} = \lambda_{\text{моноат}} \left(\frac{4}{15} \frac{\bar{C}_V}{R} + \frac{3}{5} \right).$$

Поправка Эйкена может быть получена, если учесть вклад в диффузию колебательно и вращательно возбужденных молекул рассматриваемого градиента температуры. Детальное изучение этого вопроса выходит за рамки настоящей книги.

Рисунки 5.11 и 5.12 [Warnatz, 1978b, 1979] демонстрируют сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных коэффициентов бинарной диффузии. Следует отметить, что существует несколько измерений для атомов (пример на рис. 5.11). Однако их точность значительно ниже, чем в случае измерений для стабильных молекул, из-за трудности экспериментальных измерений короткоживущих атомов. Систематические ошибки для молекул воды связаны с полярной природой этой молекулы, которая не может быть описана при помощи сферического потенциала межмолекулярного взаимодействия, используемого в данном случае.

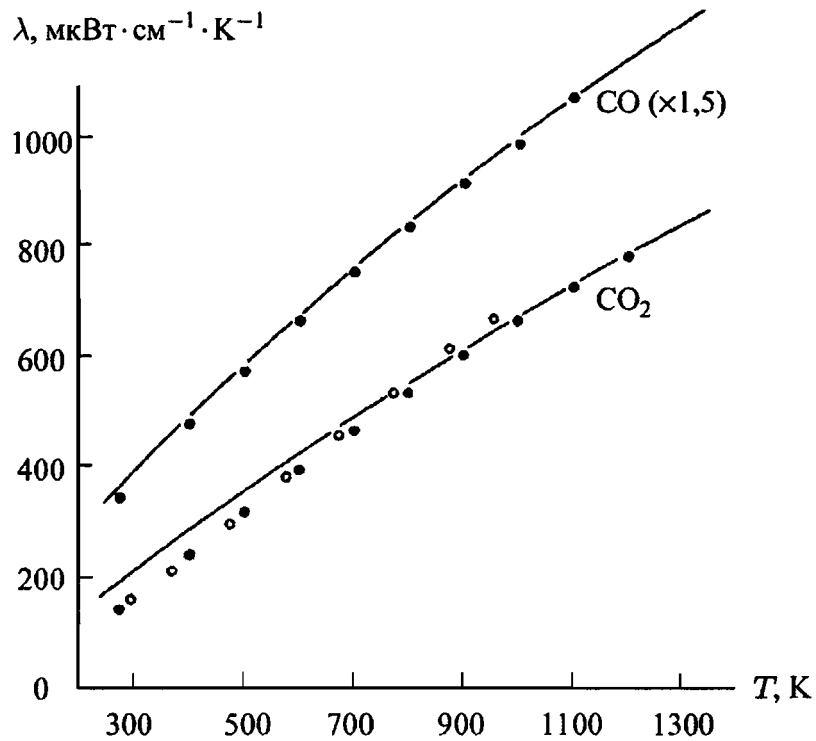


Рис. 5.10. Экспериментально измеренные (точки) и рассчитанные с учетом поправки Эйкена (сплошные линии) значения теплопроводностей; отложенные значения параметра λ увеличены в 1,5 раза

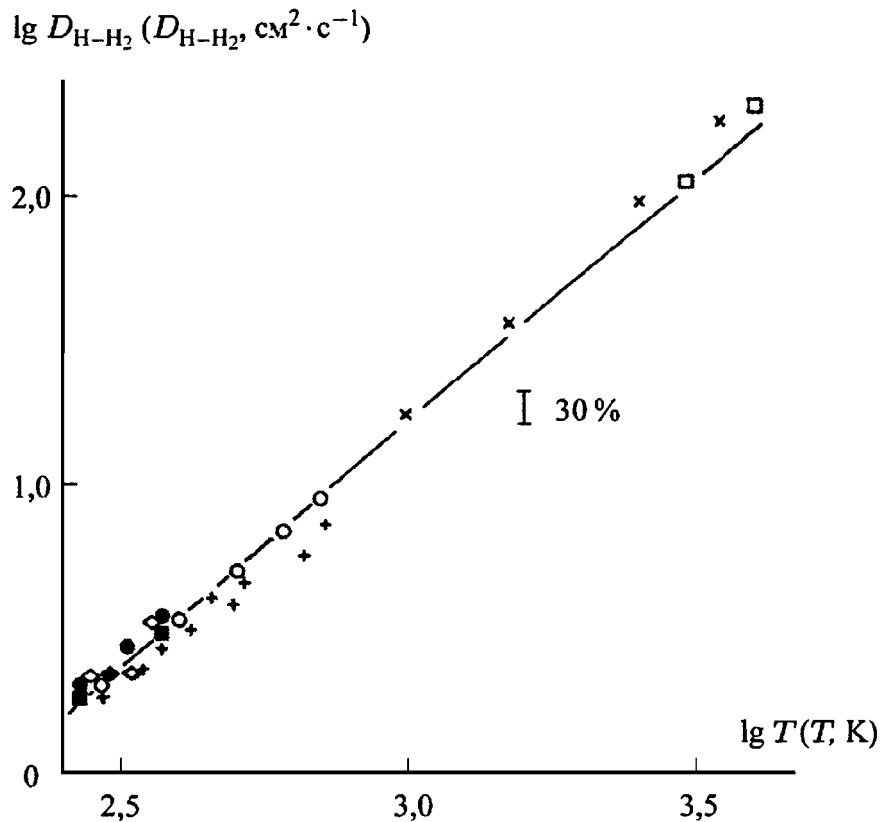


Рис. 5.11. Сравнение экспериментально измеренных (точки) и рассчитанных с помощью (5.24) (сплошные линии) значений коэффициентов бинарной диффузии атомов и молекул водорода; двойной логарифмический масштаб скрывает значительные расхождения между расчетом и экспериментом; $p = 1$ бар

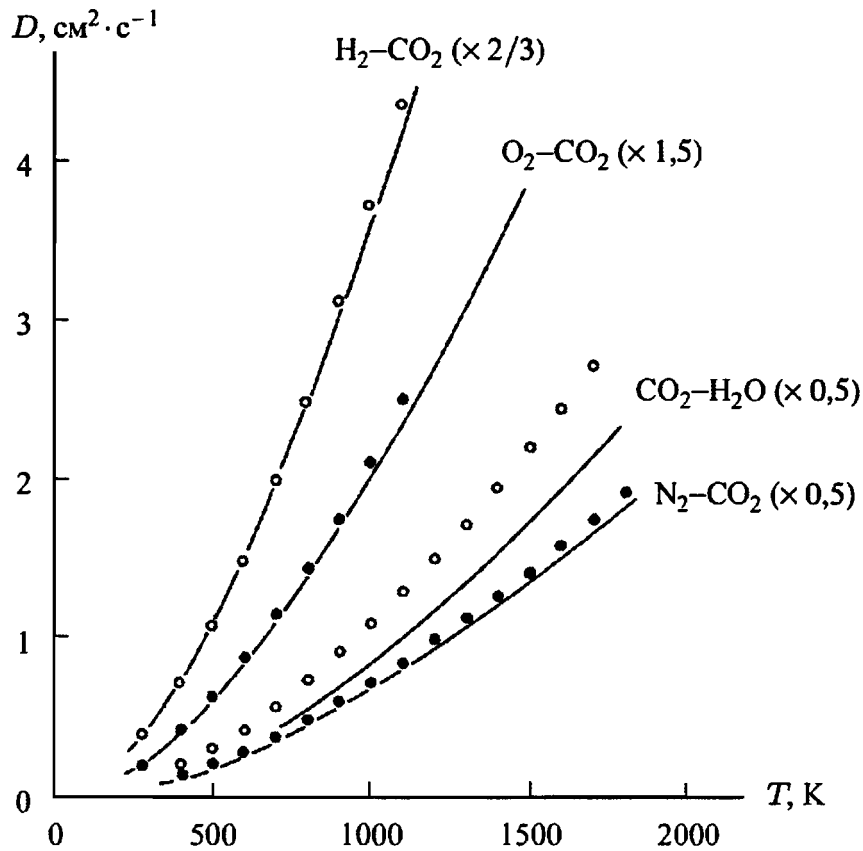


Рис. 5.12. Экспериментально измеренные (точки) и рассчитанные с помощью (5.24) (сплошные линии) бинарные коэффициенты диффузии при $p = 1$ бар; отложенные значения параметра D увеличены в указанное в скобках количество раз

Последний пример (рис. 5.13) демонстрирует сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных коэффициентов термодиффузии (см. соотношение (5.26)). Обычно используется термодиффузионное отношение k^T , которое для бинарных смесей приблизительно дается выражением (без потери общности рассматривается случай $M_1 > M_2$)

$$k_1^T = -k_2^T = x_1 x_2 \frac{105 M_1 - M_2}{118 M_1 + M_2} R_T. \quad (5.27)$$

Здесь коэффициент R_T является универсальной функцией приведенной температуры T^* . Табулированные значения R_T в зависимости от приведенной температуры T^* можно найти в книге [Hirschfelder et al., 1964].

В бинарных смесях величина k^T связана с коэффициентом термодиффузии D_i^T соотношением [Fristrom, Westenberg, 1965]

$$D_i^T = k_i^T \frac{c^2 M_1 M_2}{\rho} D_{12}, \quad i = 1, 2. \quad (5.28)$$

По аналогии с бинарным соотношением (5.28) термодиффузионное отношение и коэффициент термодиффузии в многокомпонентной

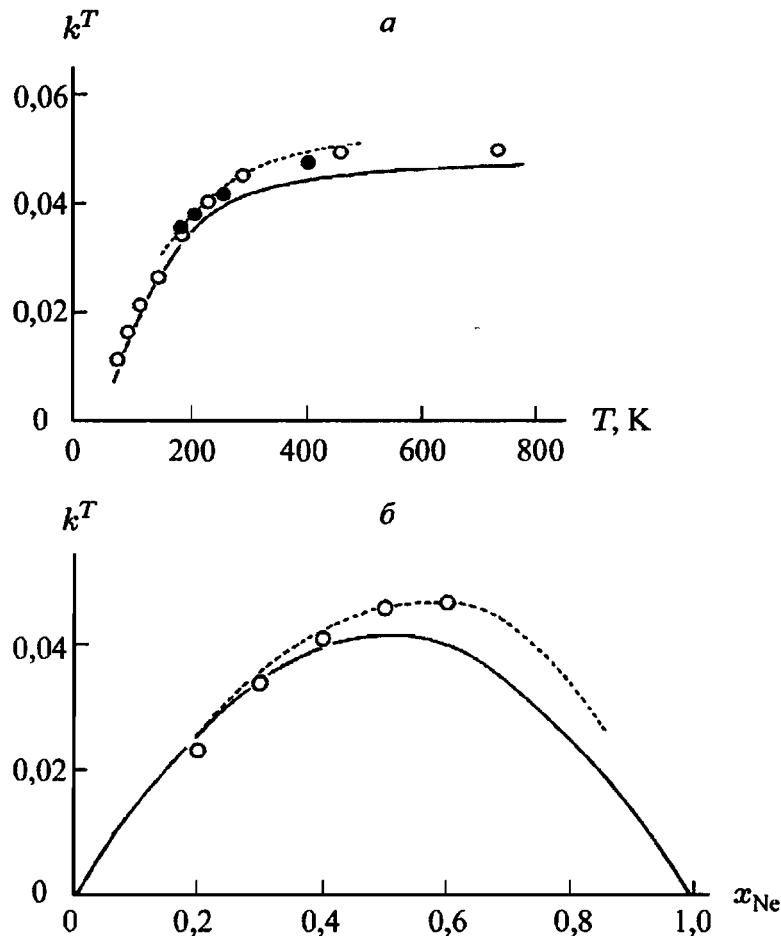


Рис. 5.13. Экспериментально измеренные (точки) и рассчитанные с помощью (5.28) (сплошные линии) значения термодиффузионного отношения в системе Ar–Ne; а) температурная зависимость, б) зависимость от состава. Пунктирные кривые — рассчитанные многокомпонентные термодиффузионные отношения

смеси даются выражениями [Paul, Warnatz, 1998]

$$k_{i,\text{mix}}^T = x_i \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}^T \quad \text{и} \quad D_{i,\text{mix}}^T = k_{i,\text{mix}}^T \frac{c^2 M_i \bar{M}}{\rho} D_i^M. \quad (5.29)$$

Для многокомпонентных смесей это очень упрощенная формула, которая, однако, подтверждается тем экспериментальным фактом, что термодиффузия важна только для легких компонентов (H, H₂, He); таким образом, бинарный подход, по-видимому, можно рассматривать как вполне адекватный. Коэффициенты термодиффузии для многокомпонентных смесей [Hirschfelder et al., 1964] также могут быть получены, но это требует непомерно больших вычислительных затрат.

В отличие от многочисленных данных по μ , λ и D , экспериментальные измерения для k^T существуют только для небольшого числа различных газов (см., например, [Bird et al., 1960; Warnatz, 1982]).

5.7. Задачи

Задача 5.1. Было проведено сравнение вязкости углекислого газа CO_2 с вязкостью аргона путем сравнения характеристик истечения из тонкой длинной трубки (диаметром 1 мм) с помощью формулы Хагена–Пуазейля (5.13): $dV/dt = \pi r^4 \Delta p / (8\mu l)$. Для одной и той же разности давлений одинаковые объемы углекислого газа и аргона вытекают через трубки, соответственно, за 55 и 83 с. Вязкость аргона при 25°C — $2,08 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с). Какова вязкость углекислого газа? Чему равен диаметр молекул углекислого газа? (Для приведенного интеграла столкновений использовать значение $\Omega^{(2,2)*} = 1$; массу протона или нейтрона принять равной $1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг). Вычислить число Рейнольдса ($\text{Re} = \rho 2r\bar{v}/\mu$) и убедиться, что поток — ламинарный, показав, что $\text{Re} < 2100$ (для круглой трубки).

Задача 5.2. В холодном винном погребе (10°C , 1 бар) ферментация хорошего марочного вина привела к увеличению содержания углекислого газа в погребе $w_{\text{CO}_2,0} = 5\%$. Углекислый газ диффундирует из винного погреба сквозь дверной проем размером 1 м на 2 м и вдоль коридора длиной $L = 10$ м (такого же поперечного сечения, как и дверной проем) наружу, где массовая доля CO_2 по существу нулевая ($w_{\text{CO}_2,L} = 0$). а) Определить коэффициент диффузии $D_{\text{CO}_2,\text{воз}}$, предполагая, что воздух ведет себя также, как азот (N_2), а интеграл столкновений $\Omega^{(1,1)*} = 1$. б) Используя уравнение (3.11) для CO_2 и воздуха, показать, что поток j_{CO_2} (а следовательно, и скорость ферментации) равен

$$j_{\text{CO}_2} = \frac{\rho D_{\text{CO}_2,\text{воз}}}{L} \ln \frac{1 - w_{\text{CO}_2,L}}{1 - w_{\text{CO}_2,0}} \approx \rho \Delta_{\text{CO}_2,\text{воз}} \frac{w_{\text{CO}_2,0} - w_{\text{CO}_2,L}}{L}.$$

(Вычисление потока сквозь стоячий газ представляет собой задачу Стефана, см. [Bird et al., 1960].)

Задача 5.3. Испарение капли является вариантом задачи Стефана (см. задачу 5.2). Как будет показано в гл. 15, после начальной переходной фазы разумно предположить, что давление пара жидкости над поверхностью капли $r = r_S$ постоянно. Закон сохранения массы требует постоянства произведения $4\pi r^2 j_r$, где j_r — поток массы для радиуса r .

Используя это предположение о сохранении потока массы вместе с уравнением (5.11), показать, что

$$\dot{m} = 4\pi r_S^2 j_S = 4\pi r_S^2 \rho D_{\text{пар,воз}} \ln \frac{1 - w_\infty}{1 - w_{r_S}}.$$

Кроме того, предположив, что масса капли $m_d = \rho_{\text{жид}} \cdot (4/3)\pi r_S^3$ изменяется со временем по закону $dm_d/dt = -\dot{m}$, показать, что

$$\frac{dr_S^2}{dt} = \frac{2\rho D_{\text{пар,воз}}}{\rho_{\text{жид}}} \ln \frac{1 - w_\infty}{1 - w_{r_S}} = \text{const}.$$

Таким образом, квадрат радиуса капли убывает с постоянной скоростью, что соответствует экспериментальным наблюдениям. Удвоение начального диаметра капли учетверяет время полного ее испарения.

Задача 5.4. Пусть имеется пятидесятилитровый сосуд, наполненный азотом (N_2), и его необходимо поддерживать при атмосферном давлении. Соединим сосуд с атмосферой трубкой длиной L . Во избежание попадания в сосуд кислорода (O_2) создадим в нем некоторое избыточное давление так, чтобы поток азота со скоростью v был направлен навстречу диффузионному потоку кислорода из воздуха в сосуд. При какой скорости потока v квазистационарный поток кислорода в сосуд равен нулю? Считать коэффициент диффузии O_2 в N_2 равным D , а концентрацию O_2 — равной c .

Задача 5.5. Если смесь реагирующих газов ввести в трубу и затем поджечь, то в трубе возникают высокие температура и давление. Их можно использовать как источник энергии для ударной трубы или газовой пушки (рис. 5.14), в которых высокое давление толкает большой массивный поршень вдоль секции трубы, содержащей водород. Когда массивный поршень приближается к концу трубы, давление и температура водорода в ней быстро возрастают. В нужный момент газу позволяют толкать и ускорять снаряд.

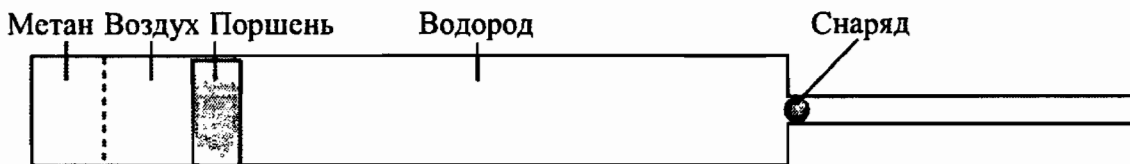


Рис. 5.14. Газовая пушка

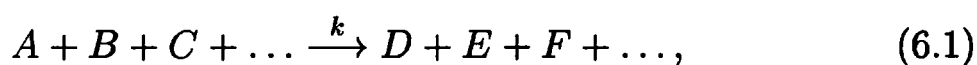
При этом возможны скорости, развиваемые при запуске космических кораблей или при выведении спутников на орбиту. Часто думают, что при наполнении объема камеры сгорания сначала надо наполнить ее воздухом (или кислородом), а затем горючим газом (например, метаном). Ожидается, что газы быстро продиффундируют друг в друга. Однако фактически характерное время диффузии неожиданно большое. Показать это, предположив, что длина трубы, где происходит сгорание смеси — 10 м, а диаметр — 1 м. Для простоты предположить, что 5 м трубы полностью заполнены метаном, а остальные 5 м — воздухом. Считать давление равным 60 бар, а коэффициент диффузии метана в воздухе $D = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ при $p = 1$ бар. Чему равно характерное время диффузионного перемешивания?

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Законы термодинамики, которые обсуждались в гл. 4, позволяют определить равновесное состояние химически реагирующей системы. Если предположить, что химические реакции протекают достаточно быстро по сравнению с другими процессами, такими как диффузия, теплопроводность, и, собственно, самим потоком, термодинамика позволяет описать систему локально (см. §13.1). Однако в большинстве случаев химические реакции протекают за времена, сравнимые с характерными временами потока и процессов молекулярного переноса. Поэтому необходима информация о скоростях химических реакций, т.е. информация, которую предоставляет химическая кинетика. Таким образом, необходимо обсудить основные законы химической кинетики, которые основаны на макроскопических наблюдениях. В настоящей главе будет показано, что эти макроскопические законы скоростей химических реакций являются следствием микроскопических явлений, связанных со столкновениями между молекулами и атомами.

6.1. Законы скорости и порядок реакции

Рассмотрим закон скорости химической реакции на примере реакции, записанной в самом общем виде (см. гл. 1):



где A, B, C, \dots обозначают различные компоненты, участвующие в реакции. Закон скорости является эмпирической формулировкой понятия скорости реакции, т.е. скорости образования или расходования компонентов в химической реакции (см., например, [Номанн, 1975]). Так, имея в виду убыль компонента A , скорость реакции можно записать следующим образом:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (6.2)$$

Здесь a, b, c, \dots — порядки реакции по отношению к компонентам A, B, C, \dots ; k — константа скорости реакции. Сумма всех показателей степени даст суммарный порядок реакции.

Очень часто некоторые компоненты находятся в избытке. В этом случае их концентрация меняется незначительно. Если концентра-

ции $[B]$, $[C]$, ... в течение реакции остаются почти постоянными, то эффективная константа скорости может быть получена как произведение константы скорости реакции и почти постоянных концентраций компонентов, находящихся в избытке. Например, $k_{\text{экс}} = k[B]^b[C]^c \dots$; получаем упрощенный вид уравнения (6.2):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{экс}}[A]^a. \quad (6.3)$$

Изменение во времени концентрации компонента A можно вычислить, интегрируя дифференциальное уравнение (6.3), как будет показано ниже для ряда характерных случаев.

Для реакций первого порядка ($a = 1$) интегрирование уравнения (6.3) дает кривую поведения концентрации во времени первого порядка (что легко показать подстановкой соотношения (6.4) в уравнение (6.3)):

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_{\text{экс}}(t - t_0), \quad (6.4)$$

где $[A]_0$ и $[A]_t$ — концентрации компонента A в моменты времени t_0 и t .

Для реакций второго порядка получаем следующую временную зависимость:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_{\text{экс}}(t - t_0), \quad (6.5)$$

а для реакций третьего порядка ($a = 3$):

$$\frac{1}{[A]_t^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_{\text{экс}}(t - t_0). \quad (6.6)$$

Если измерить временное поведение концентрации, то можно определить порядок реакции. График зависимости концентрации от времени для реакции первого порядка в полулогарифмических координатах представляет собой линейную зависимость с наклоном $-k_{\text{экс}}$;

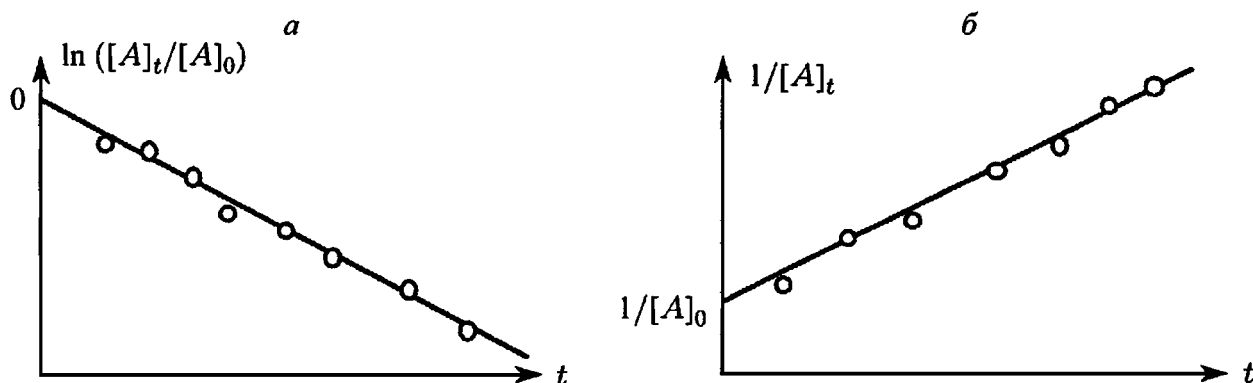


Рис. 6.1. Временное поведение концентраций для реакций: а) первого и б) второго порядков

для реакции второго порядка зависимость концентрации от времени в координатах t , $1/[A]_t$, представляет собой линейную зависимость с наклоном $k_{\text{экс}}$ (рис. 6.1). Аналогичное рассмотрение возможно и для других реакций целого порядка.

6.2. Соотношение скоростей прямой и обратной реакций

Рассмотрим реакцию, обратную реакции (6.1). Для изменения концентрации компонента A аналогично выражению (6.2) получаем

$$\frac{d[A]}{dt} = k^{(\text{об})}[D]^d[E]^e[F]^f \dots \quad (6.7)$$

При установлении химического равновесия прямая и обратная реакции имеют на микроскопическом уровне одинаковую скорость (прямая реакция обозначена индексом (прям), а обратная — индексом (об)). На макроскопическом уровне реакция вообще не наблюдается. Таким образом, при химическом равновесии имеем

$$k^{(\text{прям})}[A]^a[B]^b[C]^c \dots = k^{(\text{об})}[D]^d[E]^e[F]^f \dots, \quad (6.8)$$

или

$$\frac{[D]^d[E]^e[F]^f \dots}{[A]^a[B]^b[C]^c \dots} = \frac{k^{(\text{прям})}}{k^{(\text{об})}}.$$

Левая часть соответствует выражению для константы равновесия реакции, которая может быть вычислена из термодинамических данных (см. § 4.7); таким образом, можно получить важное соотношение между константами скорости прямой и обратной реакций:

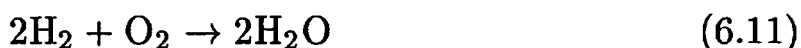
$$K_c = \frac{k^{(\text{прям})}}{k^{(\text{об})}} = \exp\left(-\frac{\Delta_R \bar{A}^0}{RT}\right). \quad (6.9)$$

6.3. Элементарные реакции, молекулярность реакции

Элементарная реакция на молекулярном уровне протекает точно в соответствии с уравнением (см., например, [Номанн, 1975]). Примером такой элементарной реакции является реакция гидроксильного радикала (ОН) с молекулярным водородом (H_2) с образованием молекулы воды и атома водорода:



В результате молекулярного движения в газовой фазе гидроксильные радикалы сталкиваются с молекулами водорода. В случае нерреакционных инертных столкновений молекулы сталкиваются и отталкиваются без реакции. В случае реакционных столкновений молекулы реагируют с образованием продуктов реакции H_2O и H . И наоборот, реакция



не является элементарной реакцией. Детальные исследования показывают, что молекула воды не образуется в результате одного столкновения между этими тремя реагирующими молекулами. Напротив, многие реакционноспособные промежуточные компоненты, такие как

H, O и OH, образуются в ходе реакции. Реакции, подобные (6.11), называются суммарными реакциями. Обычно такие суммарные реакции имеют очень сложные законы скорости, как (6.2), и даже более сложные. Порядки реакции (a, b, c, \dots) обычно не целые, они могут быть и отрицательными, могут зависеть от времени и условий протекания реакции. Поэтому экстраполяция результатов измерений на условия, где нет экспериментальных измерений, ненадежна и часто полностью неверна. Во многих случаях механистическая интерпретация законов скорости неэлементарных реакций невозможна.

Суммарные реакции являются последовательностью большого числа элементарных реакций. Выделение этих элементарных реакций — весьма сложная и трудоемкая задача. Образование воды по суммарной реакции (6.11) может быть описано первыми 38-ю элементарными реакциями, приведенными в табл. 6.1 [Vaulch et al., 1991; Warnatz et al., 1999].

Таблица 6.1

Элементарные реакции в системе $H_2-CO-C_1-C_2-O_2$ при давлении $p = 1$ бар для высокой температуры ($T > 1200$ K); константы скорости представлены в виде $k = AT^b \exp(-E/RT)$ (см. § 6.5), $[M^*] = [H_2] + 6,5[H_2O] + 0,4[O_2] + 0,4[N_2] + 0,75[CO] + 1,5[CO_2] + 3,0[CH_4]$; \rightarrow рассматривается только прямая реакция; $=$ обратная реакция рассчитывается по соотношению (6.9)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
01–04. H_2-CO , окисление						
01. (H_2-O_2)-реакции (HO_2, H_2O_2 не включены)						
O_2	$+ H$	$= OH$	$+ O$	$2,00 \cdot 10^{14}$	0,0	70,3
H_2	$+ O$	$= OH$	$+ H$	$5,06 \cdot 10^{04}$	2,67	26,3
H_2	$+ OH$	$= H_2O$	$+ H$	$1,00 \cdot 10^{08}$	1,6	13,8
OH	$+ OH$	$= H_2O$	$+ O$	$1,50 \cdot 10^{09}$	1,14	0,42
H	$+ H + M^*$	$= H_2$	$+ M^*$	$1,80 \cdot 10^{18}$	-1,0	0,00
O	$+ O + M^*$	$= O_2$	$+ M^*$	$2,90 \cdot 10^{17}$	-1,0	0,00
H	$+ OH + M^*$	$= H_2O$	$+ M^*$	$2,20 \cdot 10^{22}$	-2,0	0,00
02. HO_2 : образование/расходование						
H	$+ O_2 + M^*$	$= HO_2$	$+ M^*$	$2,30 \cdot 10^{18}$	-0,8	0,00
HO_2	$+ H$	$= OH$	$+ OH$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,0	4,20
HO_2	$+ H$	$= H_2$	$+ O_2$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,0	2,90
HO_2	$+ H$	$= H_2O$	$+ O$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,0	7,20
HO_2	$+ O$	$= OH$	$+ O_2$	$1,80 \cdot 10^{13}$	0,0	-1,70
HO_2	$+ OH$	$= H_2O$	$+ O_2$	$6,00 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00

Таблица 6.1 (продолжение)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
03. H ₂ O ₂ : образование/расходование						
HO ₂	+ HO ₂	= H ₂ O ₂	+ O ₂	2,50 · 10 ¹¹	0,0	-5,20
OH	+ OH + M*	= H ₂ O ₂	+ M*	3,25 · 10 ²²	-2,0	0,00
H ₂ O ₂	+ H	= H ₂	+ HO ₂	1,70 · 10 ¹²	0,0	15,7
H ₂ O ₂	+ H	= H ₂ O	+ OH	1,00 · 10 ¹³	0,0	15,0
H ₂ O ₂	+ O	= OH	+ HO ₂	2,80 · 10 ¹³	0,0	26,8
H ₂ O ₂	+ OH	= H ₂ O	+ HO ₂	5,40 · 10 ¹²	0,0	4,20
04. (CO)-реакции						
CO	+ OH	= CO ₂	+ H	6,00 · 10 ⁰⁶	1,5	-3,10
CO	+ HO ₂	= CO ₂	+ OH	1,50 · 10 ¹⁴	0,0	98,7
CO	+ O + M*	= CO ₂	+ M*	7,10 · 10 ¹³	0,0	-19,0
CO	+ O ₂	= CO ₂	+ O	2,50 · 10 ¹²	0,0	200,0
10-19. C ₁ : углеводы, окисление						
10. (CH)-реакции						
CH	+ O	= CO	+ H	4,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
CH	+ O ₂	= CHO	+ O	6,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
CH	+ CO ₂	= CHO	+ CO	3,40 · 10 ¹²	0,0	2,90
CH	+ H ₂ O	= CH ₂ O	+ H	3,80 · 10 ¹²	0,0	-3,20
CH	+ H ₂ O	= ³ CH ₂	+ OH	1,90 · 10 ¹²	0,0	-3,20
CH	+ OH	= CHO	+ H	3,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
11. (CHO)-реакции						
CHO	+ M*	= CO	+ H + M*	7,10 · 10 ¹⁴	0,0	70,3
CHO	+ H	= CO	+ H ₂	9,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
CHO	+ O	= CO	+ OH	3,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
CHO	+ O	= CO ₂	+ H	3,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
CHO	+ OH	= CO	+ H ₂ O	1,00 · 10 ¹⁴	0,0	0,00
CHO	+ O ₂	= CO	+ HO ₂	3,00 · 10 ¹²	0,0	0,00
CHO	+ CHO	= CH ₂ O	+ CO	3,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
12. (CH ₂)-реакции						
³ CH ₂	+ H	= CH	+ H ₂	6,00 · 10 ¹²	0,0	-7,50
³ CH ₂	+ O	→ CO	+ H + H	8,40 · 10 ¹²	0,0	0,00

Таблица 6.1 (продолжение)

Реакция					A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}} \frac{\text{моль}}{\text{моль}}$
$^3\text{CH}_2$	$+ ^3\text{CH}_2$	$= \text{C}_2\text{H}_2$	$+ \text{H}_2$		$1,20 \cdot 10^{13}$	0,0	3,40
$^3\text{CH}_2$	$+ ^3\text{CH}_2$	$= \text{C}_2\text{H}_2$	$+ \text{H}$	$+ \text{H}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	0,0	3,40
$^3\text{CH}_2$	$+ \text{CH}_3$	$= \text{C}_2\text{H}_4$	$+ \text{H}$		$4,20 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
$^3\text{CH}_2$	$+ \text{O}_2$	$= \text{CO}$	$+ \text{OH}$	$+ \text{H}$	$1,30 \cdot 10^{13}$	0,0	6,20
$^3\text{CH}_2$	$+ \text{O}_2$	$= \text{CO}_2$	$+ \text{H}_2$		$1,20 \cdot 10^{13}$	0,0	6,20
$^1\text{CH}_2$	$+ M^*$	$= ^3\text{CH}_2$	$+ M^*$		$1,20 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
$^1\text{CH}_2$	$+ \text{O}_2$	$= \text{CO}$	$+ \text{OH}$	$+ \text{H}$	$3,10 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
$^1\text{CH}_2$	$+ \text{H}_2$	$= \text{CH}_3$	$+ \text{H}$		$7,20 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
$^1\text{CH}_2$	$+ \text{CH}_3$	$= \text{C}_2\text{H}_4$	$+ \text{H}$		$1,60 \cdot 10^{13}$	0,0	-2,38
13. (CH ₂ O)-реакции							
CH ₂ O	$+ M^*$	$= \text{CHO}$	$+ \text{H}$	$+ M^*$	$5,00 \cdot 10^{16}$	0,0	320,
CH ₂ O	$+ \text{H}$	$= \text{CHO}$	$+ \text{H}_2$		$2,30 \cdot 10^{10}$	1,05	13,7
CH ₂ O	$+ \text{O}$	$= \text{CHO}$	$+ \text{OH}$		$4,15 \cdot 10^{11}$	0,57	11,6
CH ₂ O	$+ \text{OH}$	$= \text{CHO}$	$+ \text{H}_2\text{O}$		$3,40 \cdot 10^{09}$	1,2	-1,90
CH ₂ O	$+ \text{HO}_2$	$= \text{CHO}$	$+ \text{H}_2\text{O}_2$		$3,00 \cdot 10^{12}$	0,0	54,7
CH ₂ O	$+ \text{CH}_3$	$= \text{CHO}$	$+ \text{CH}_4$		$1,00 \cdot 10^{11}$	0,0	25,5
CH ₂ O	$+ \text{O}_2$	$= \text{CHO}$	$+ \text{HO}_2$		$6,00 \cdot 10^{13}$	0,0	171,
14. (CH ₃)-реакции							
CH ₃	$+ M^*$	$= ^3\text{CH}_2$	$+ \text{H}$	$+ M^*$	$6,90 \cdot 10^{14}$	0,0	345,
CH ₃	$+ M^*$	$= ^3\text{CH}_2$	$+ \text{H}$	$+ M^*$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0,0	379,
CH ₃	$+ \text{O}$	$= \text{CH}_2\text{O}$	$+ \text{H}$		$8,43 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
CH ₃	$+ \text{H}$	$= \text{CH}_4$			$1,93 \cdot 10^{36}$	-7,0	38,0
CH ₃	$+ \text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	$+ \text{H}$		$2,26 \cdot 10^{14}$	0,0	64,8
CH ₃ O	$+ \text{H}$	$\rightarrow \text{CH}_3$	$+ \text{OH}$		$4,75 \cdot 10^{16}$	-,13	88,0
CH ₃	$+ \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	$+ \text{OH}$		$3,30 \cdot 10^{11}$	0,0	37,4
CH ₃	$+ \text{HO}_2$	$= \text{CH}_3\text{O}$	$+ \text{OH}$		$1,80 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
CH ₃	$+ \text{HO}_2$	$= \text{CH}_4$	$+ \text{O}_2$		$3,60 \cdot 10^{12}$	0,0	0,00
CH ₃	$+ \text{CH}_3$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$+ \text{H}_2$		$1,00 \cdot 10^{16}$	0,0	134,
CH ₃	$+ \text{CH}_3$	$= \text{C}_2\text{H}_6$			$1,69 \cdot 10^{53}$	-12,	81,2
15а. (CH ₃ O)-реакции							
CH ₃ O	$+ M^*$	$= \text{CH}_2\text{O}$	$+ \text{H}$	$+ M^*$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,0	105,
CH ₃ O	$+ \text{H}$	$= \text{CH}_2\text{O}$	$+ \text{H}_2$		$1,80 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00

Таблица 6.1 (продолжение)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль	
CH ₃ O	+ O ₂	= CH ₂ O	+ HO ₂	4,00 · 10 ¹⁰	0,0	8,90	
CH ₂ O	+ CH ₃ O	→ CHO	+ CH ₃ OH	6,00 · 10 ¹¹	0,0	13,8	
CH ₃ OH	+ CHO	→ CH ₂ O	+ CH ₃ O	6,50 · 10 ⁰⁹	0,0	57,2	
CH ₃ O	+ O	= O ₂	+ CH ₃	1,10 · 10 ¹³	0,0	0,00	
CH ₃ O	+ O	= OH	+ CH ₂ O	1,40 · 10 ¹²	0,0	0,00	
156. (CH ₂ OH)-реакции							
CH ₂ OH	+ M*	= CH ₂ O	+ H	+ M*	5,00 · 10 ¹³	0,0	105,
CH ₂ OH	+ H	= CH ₂ O	+ H ₂		3,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
CH ₂ OH	+ O ₂	= CH ₂ O	+ HO ₂		1,00 · 10 ¹³	0,0	30,0
16. (CH ₃ O ₂)-реакции							
CH ₃ O ₂	+ M*	→ CH	+ O ₂	+ M*	7,24 · 10 ¹⁶	0,0	111,
CH ₃	+ O ₂ + M*	→ CH ₃ O ₂	+ M*		1,41 · 10 ¹⁶	0,0	-4,60
CH ₃ O ₂	+ CH ₂ O	→ CHO	+ CH ₃ O ₂ + H		1,30 · 10 ¹¹	0,0	37,7
CH ₃ O ₂ H	+ CHO	→ CH ₃ O ₂	+ CH ₂ O		2,50 · 10 ¹⁰	0,0	42,3
CH ₃ O ₂	+ CH ₃	→ CH ₃ O	+ CH ₃ O		3,80 · 10 ¹²	0,0	-5,00
CH ₃ O	+ CH ₃ O	→ CH ₃ O ₂	+ CH ₃		2,00 · 10 ¹⁰	0,0	0,00
CH ₃ O ₂	+ HO ₂	→ CH ₃ O ₂ H	+ O ₂		4,60 · 10 ¹⁰	0,0	-10,9
CH ₃ O ₂ H	+ O ₂	→ CH ₃ O ₂	+ HO ₂		3,00 · 10 ¹²	0,0	163,
CH ₃ O ₂	+ CH ₃ O ₂	→ CH ₂ O	+ O ₂	+ CH ₃ OH	1,80 · 10 ¹²	0,0	0,00
CH ₃ O ₂	+ CH ₃ O ₂	→ CH ₃ O	+ CH ₃ O	+ O ₂	3,70 · 10 ¹²	0,0	9,20
17. (CH ₄)-реакции							
CH ₄	+ H	= H ₂	+ CH ₃		1,30 · 10 ⁰⁴	3,00	33,6
CH ₄	+ O	= OH	+ CH ₃		6,92 · 10 ⁰⁸	1,56	35,5
CH ₄	+ OH	= H ₂ O	+ CH ₃		1,60 · 10 ⁰⁷	1,83	11,6
CH ₄	+ HO ₂	= H ₂ O ₂	+ CH ₃		1,10 · 10 ¹³	0,0	103,
CH ₄	+ CH	= C ₂ H ₄	+ H		3,00 · 10 ¹³	0,0	-1,70
CH ₄	+ ³ CH ₂	= CH ₃	+ CH ₃		1,30 · 10 ¹³	0,0	39,9
18. (CH ₃ OH)-реакции							
CH ₃ OH		= CH ₃	+ OH		9,51 · 10 ²⁹	-4,3	404,
CH ₃ OH	+ H	= CH ₂ OH	+ H ₂		4,00 · 10 ¹³	0,0	25,5
CH ₃ OH	+ O	= CH ₂ OH	+ OH		1,00 · 10 ¹³	0,0	19,6
CH ₃ OH	+ OH	= CH ₂ OH	+ H ₂ O		1,00 · 10 ¹³	0,0	7,10

Таблица 6.1 (продолжение)

Реакция	A, см, моль, с	b	E, кДж моль
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6,20 \cdot 10^{12}$	0,0	81,1
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{07}$	1,7	47,9
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	$9,00 \cdot 10^{12}$	0,0	41,1
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2,00 \cdot 10^{11}$	0,0	29,3
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2,20 \cdot 10^{04}$	1,7	45,4
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$1,53 \cdot 10^{12}$	0,0	333,
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OHH} + \text{CH}_2\text{C}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
19. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ Реакции			
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$4,00 \cdot 10^{15}$	0,0	180,
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$2,60 \cdot 10^{12}$	0,0	0,00
20–29. Окисление C_2 -углеводов			
20. (C_2H)-реакции			
$\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CO} + \text{CH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{HCOO} + \text{O}$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,0	0,00
21. (HCOO)-реакции			
$\text{HCOO} + \text{H} = {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,0	0,00
$\text{HCOO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{CO}$	$9,60 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
$\text{HCOO} + {}^3\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
22. (C_2H_2)-реакции			
$\text{C}_2\text{H}_2 + M^* = \text{C}_2\text{H} + \text{H} + M^*$	$3,60 \cdot 10^{16}$	0,0	446,
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCOO} + \text{OH}$	$2,00 \cdot 10^{08}$	1,5	126,
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	$6,02 \cdot 10^{13}$	0,0	116,
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$	$1,72 \cdot 10^{04}$	2,8	2,10
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{HCOO} + \text{H}$	$1,72 \cdot 10^{04}$	2,8	2,10
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	$6,00 \cdot 10^{13}$	0,0	54,2
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00
23. (CH_2CO)-реакции			
$\text{CH}_2\text{CO} + M^* = {}^3\text{CH}_2 + \text{CO} + M^*$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0,0	248,
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	$3,60 \cdot 10^{13}$	0,0	14,1
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{CHO} + \text{CHO}$	$2,30 \cdot 10^{12}$	0,0	5,70
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CHO}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	0,00

Таблица 6.1 (продолжение)

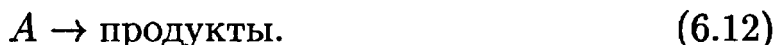
Реакция		A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
24. (C ₂ H ₃)-реакции				
C ₂ H ₃	= C ₂ H ₂ + H	4,73 · 10 ⁴⁰	-8,8	194,
C ₂ H ₃ + OH	= C ₂ H ₂ + H ₂ O	5,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₃ + H	= C ₂ H ₂ + H ₂	1,20 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₃ + O	= C ₂ H ₂ + OH	1,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₃ + O	= CH ₃ + CO	1,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₃ + O	= CHO + ³ CH ₂	1,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₃ + O ₂	= CHO + CH ₂ O	5,40 · 10 ¹²	0,0	0,00
25а. (CH ₃ CO)-реакции				
CH ₃ CO	= CH ₃ + CO	2,32 · 10 ²⁶	-5,0	75,1
CH ₃ CO + H	= CH ₂ CO + H ₂	2,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
25б. (CH ₂ CHO)-реакции				
CH ₂ CHO + H	= CH ₂ CO + H ₂	2,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
26. (C ₂ H ₄)-реакции				
C ₂ H ₄ + M*	= C ₂ H ₂ + H ₂ + M*	7,50 · 10 ¹⁷	0,0	320,
C ₂ H ₄ + M*	= C ₂ H ₃ + H + M*	8,50 · 10 ¹⁷	0,0	404,
C ₂ H ₄ + H	= C ₂ H ₃ + H ₂	5,67 · 10 ¹⁴	0,0	62,9
C ₂ H ₄ + O	= H + CH ₂ CHO	1,40 · 10 ⁰⁶	2,08	0,00
C ₂ H ₄ + O	= CHO + CH ₃	2,42 · 10 ⁰⁶	2,08	0,00
C ₂ H ₄ + OH	= C ₂ H ₃ + H ₂ O	2,11 · 10 ¹³	0,0	24,9
27. (CH ₃ CHO)-реакции				
CH ₃ CHO + M*	= CH ₃ + CHO + M*	7,00 · 10 ¹⁵	0,0	343,
CH ₃ CHO + H	= CH ₃ CO + H ₂	2,10 · 10 ⁰⁹	1,16	10,1
CH ₃ CHO + H	= H ₂ + CH ₂ O	2,00 · 10 ⁰⁹	1,16	10,1
CH ₃ CHO + O	= CH ₃ CO + OH	5,00 · 10 ¹²	0,0	7,60
CH ₃ CHO + O	= OH + CH ₂ CH	8,00 · 10 ¹¹	0,0	7,60
CH ₃ CHO + O ₂	= CH ₃ CO + HO ₂	4,00 · 10 ¹³	0,0	164,
CH ₃ CHO + OH	= CH ₃ CO + H ₂ O	2,30 · 10 ¹⁰	0,73	-4,70
CH ₃ CHO + HO ₂	= CH ₃ CO + H ₂ O ₂	3,00 · 10 ¹²	0,0	50,0
CH ₃ CHO + ³ CH ₂	= CH ₃ CO + CH ₃	2,50 · 10 ¹²	0,0	15,9
CH ₃ CHO + CH ₃	= CH ₃ CO + CH ₄	2,00 · 10 ⁰⁶	5,64	10,3

Таблица 6.1 (окончание)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
28. (C ₂ H ₅)-реакции						
C ₂ H ₅		= C ₂ H ₄	+ H	1,02 · 10 ⁴³	-9,1	224,
C ₂ H ₅	+ H	= CH ₃	+ CH ₃	3,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₅	+ O	= H	+ CH ₃ CHO	5,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₅	+ O	= CH ₂ O	+ CH ₃	1,00 · 10 ¹³	0,0	0,00
C ₂ H ₅	+ O ₂	= C ₂ H ₄	+ HO ₂	1,10 · 10 ¹⁰	0,0	-6,30
C ₂ H ₅	+ CH ₃	= C ₂ H ₄	+ CH ₄	1,14 · 10 ¹²	0,0	0,00
C ₂ H ₅	+ C ₂ H ₅	= C ₂ H ₄	+ C ₂ H ₆	1,40 · 10 ¹²	0,0	0,00
29. (C ₂ H ₆)-реакции						
C ₂ H ₆	+ H	= C ₂ H ₅	+ H ₂	1,40 · 10 ⁰⁹	1,5	31,1
C ₂ H ₆	+ O	= C ₂ H ₅	+ OH	1,00 · 10 ⁰⁹	1,5	24,4
C ₂ H ₆	+ OH	= C ₂ H ₅	+ H ₂ O	7,20 · 10 ⁰⁶	2,0	3,60
C ₂ H ₆	+ HO ₂	= C ₂ H ₅	+ H ₂ O ₂	1,70 · 10 ¹³	0,0	85,9
C ₂ H ₆	+ O ₂	= C ₂ H ₅	+ HO ₂	6,00 · 10 ¹³	0,0	217,
C ₂ H ₆	+ ³ CH ₂	= C ₂ H ₅	+ CH ₃	2,20 · 10 ¹³	0,0	36,3
C ₂ H ₆	+ CH ₃	= C ₂ H ₅	+ CH ₄	1,50 · 10 ⁰⁷	6,0	25,4

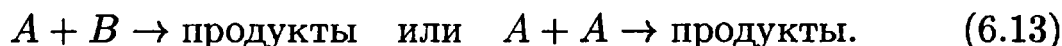
Концепция использования понятия элементарной реакции имеет много преимуществ. Порядок элементарных реакций всегда постоянный (и, в частности, он независим от времени и условий протекания реакции) и может быть легко определен. Необходимо только следить за молекулярностью реакции. Это число компонентов, которые образуют реакционный переходный комплекс (переходное состояние между исходными компонентами и продуктами реакции). Фактически, только следующие три возможные величины молекулярности реакции наблюдаются на практике.

Мономолекулярные реакции описывают превращение и диссоциацию молекул:

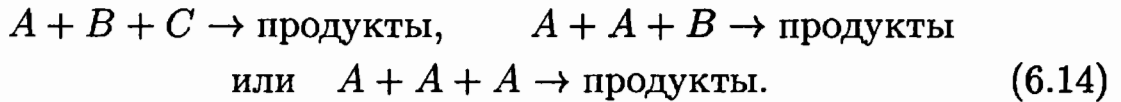


Они подчиняются закону первого порядка по концентрации. Если начальная концентрация удваивается, то и скорость реакции также удваивается.

Бимолекулярные реакции принадлежат к наиболее распространенному типу реакций (см. табл. 6.1). Они протекают в соответствии со следующими уравнениями:

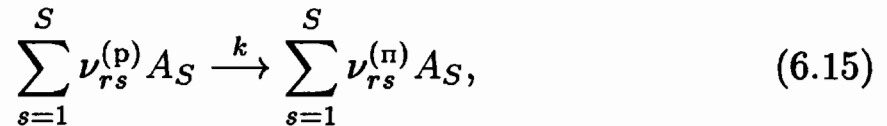


Бимолекулярные реакции всегда имеют второй порядок по концентрации. Удвоение концентрации каждого компонента реакции приводит к тому, что скорость реакции возрастает в четыре раза,



Тримолекулярные реакции чаще всего являются реакциями комбинации (см. реакции 5–8 в табл. 6.1). Они подчиняются закону третьего порядка по концентрации реагентов.

Вообще, для элементарных реакций величина молекулярности равна величине порядка реакции. Поэтому законы скорости можно достаточно легко определить. Если уравнение элементарной реакции r можно записать в виде



то тогда скорость образования компонента i в реакции r дается следующим соотношением:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{\text{хим}, r} = k_r (\nu_{ri}^{(n)} - \nu_{ri}^{(p)}) \prod_{s=1}^S c_s^{\nu_{rs}^{(p)}}. \quad (6.16)$$

Здесь $\nu_{rs}^{(p)}$ и $\nu_{rs}^{(n)}$ обозначают стехиометрические коэффициенты реагентов или продуктов реакции, а c_s — концентрации S различных компонентов.

Если в качестве примера рассматривается реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, то скорости расходования и образования компонент реакции запишутся в виде следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} &= -k[\text{H}][\text{O}_2], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= -k[\text{H}][\text{O}_2], \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= k[\text{H}][\text{O}_2], \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k[\text{H}][\text{O}_2]. \end{aligned}$$

Для элементарной реакции $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (или $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$) получаем следующие уравнения для скоростей:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -2k[\text{OH}]^2, \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{OH}]^2, \quad \frac{d[\text{O}]}{dt} = k[\text{OH}]^2.$$

Таким образом, уравнения для скоростей всегда могут быть записаны для механизмов, состоящих из элементарных реакций. Если механизм реакций включает все возможные в данной системе элементарные реакции (полный механизм реакций), то он будет справедлив

для всех условий (т.е. для любых температур и составов смеси). Однако полные механизмы реакций — большая редкость.

Для механизма, состоящего из R элементарных реакций между S компонентами вида



скорость образования компонента i получается в результате суммирования по всем уравнениям для скорости (6.16) для всех элементарных реакций:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{\text{хим}} = \sum_{r=1}^R k_r (\nu_{rs}^{(n)} - \nu_{rs}^{(p)}) \prod_{s=1}^S c_s^{\nu_{rs}^{(p)}} \quad \text{при } i = 1, \dots, S. \quad (6.18)$$

6.4. Экспериментальные исследования элементарных реакций

Экспериментальные установки для измерения элементарных реакций состоят из трех основных частей: реактора определенного типа, устройства для генерации активных частиц и детектирующего устройства того или иного типа (см., например, [Nornann, 1975]).

Реакторы. Обычно используются статические реакторы (изотермический сосуд наполняется реагентами с последующим измерением поведения концентраций во времени) или проточные реакторы (пространственные распределения концентраций дают информацию об их поведении во времени).

Генерация активных частиц. Обычно в качестве активных частиц генерируются атомы (например, H, O, N, ...) или радикалы (например, OH, CH, CH₃, C₂H₅, ...). Для этого используются различные методы, такие как СВЧ-разряд (молекулы H₂, O₂, ... образуют атомы H, O, ...), флэш-фотолиз и лазерный фотолиз (диссоциация молекул под действием интенсивного ультрафиолетового излучения), либо могут применяться высокие температуры (например, диссоциация молекул за счет нагрева в ударной трубе). Большое разбавление реагирующей смеси инертным газом (He, Ar) уменьшает вероятность реакции реагентов друг с другом.

Детекторы. Методы измерения концентрации должны быть достаточно чувствительными (если, например, скорости би- или тримолекулярных реакций достаточно низки за счет сильного разбавления смеси) и достаточно скоростными. Наиболее распространенными методами являются масс-спектроскопические методы, ЭПР-методы и самые разнообразные методы оптической спектроскопии и газовой хроматографии.

На рис. 6.2 показана экспериментальная установка для измерения констант скорости. Генерация активных радикалов (в данном случае — атомы Н и О) осуществляется в СВЧ-разряде. Химическая

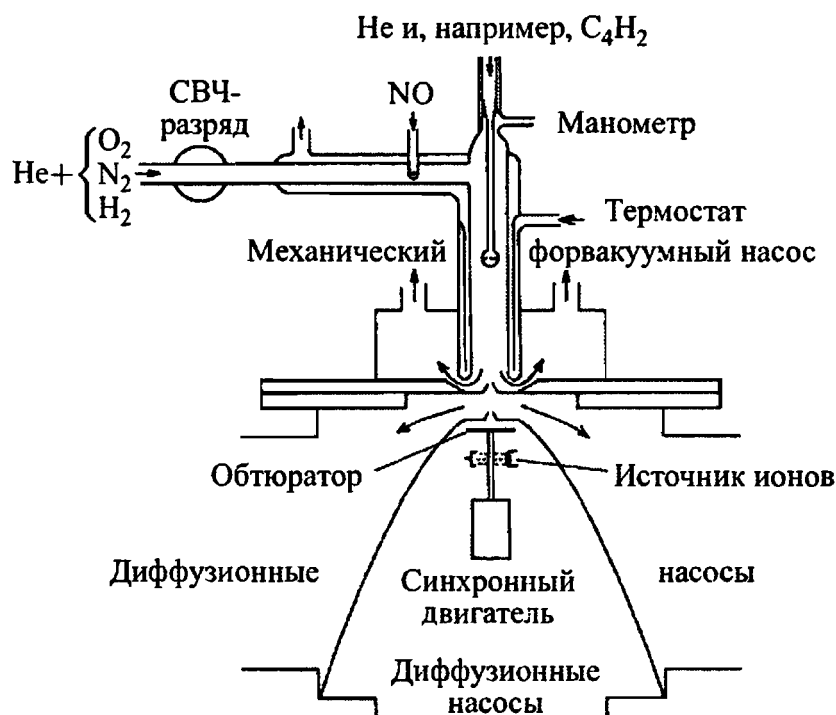


Рис. 6.2. Установка, объединяющая СВЧ-разряд и масс-спектрометр для исследования элементарных реакций (в данном случае — реакций атомов Н, О или N со стабильными молекулами) [Schwanebeck, Warnatz, 1972]

реакция (в данном случае — с бутадиеном C₄H₂, стабильным углеводородом) протекает в проточном реакторе, а продукты реакции детектируются масс-спектрометром.

6.5. Температурная зависимость констант скорости реакций

Для химических реакций характерна сильная и нелинейная зависимость констант скорости от температуры. Эта температурная зависимость может быть описана достаточно простой формулой (закон Аррениуса) [Arrhenius, 1889]:

$$k = A' \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right). \quad (6.19)$$

Сравнительно недавно более аккуратные измерения показали, что и предэкспоненциальный фактор A' также зависит от температуры. Однако эта зависимость гораздо слабее по сравнению с экспоненциальной зависимостью

$$k = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (6.20)$$

Энергия активации E_a отвечает величине энергетического барьера, который необходимо преодолеть во время реакции (рис. 6.3).

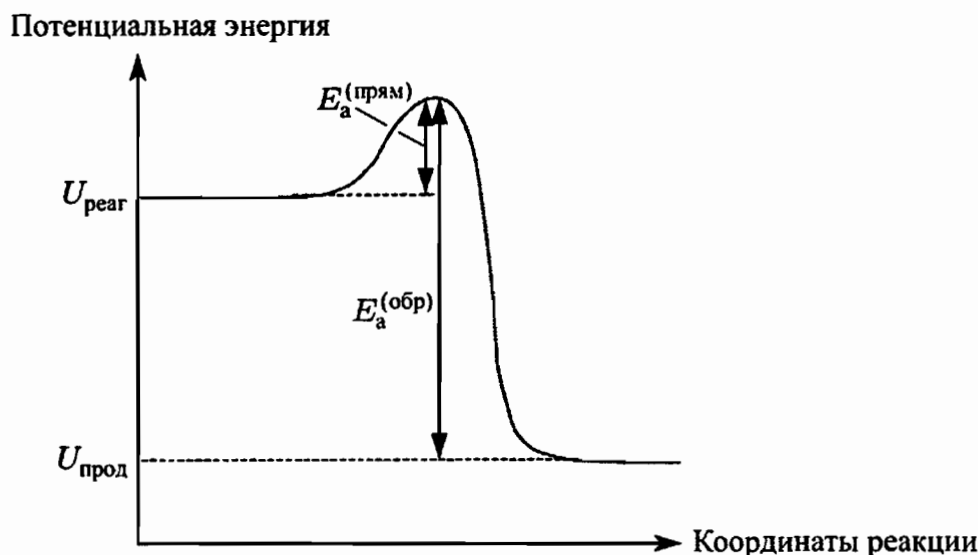


Рис. 6.3. Энергетическая диаграмма химической реакции. Соотношение $E_a^{(\text{прям})} - E_a^{(\text{обр})} = U_{\text{прод}} - U_{\text{реак}}$ получается из уравнения (6.9). Координата реакции соответствует переходу с минимальной потенциальной энергией от реагентов к продуктам относительно изменяющегося межатомного расстояния (см., например, [Atkins, 1996])

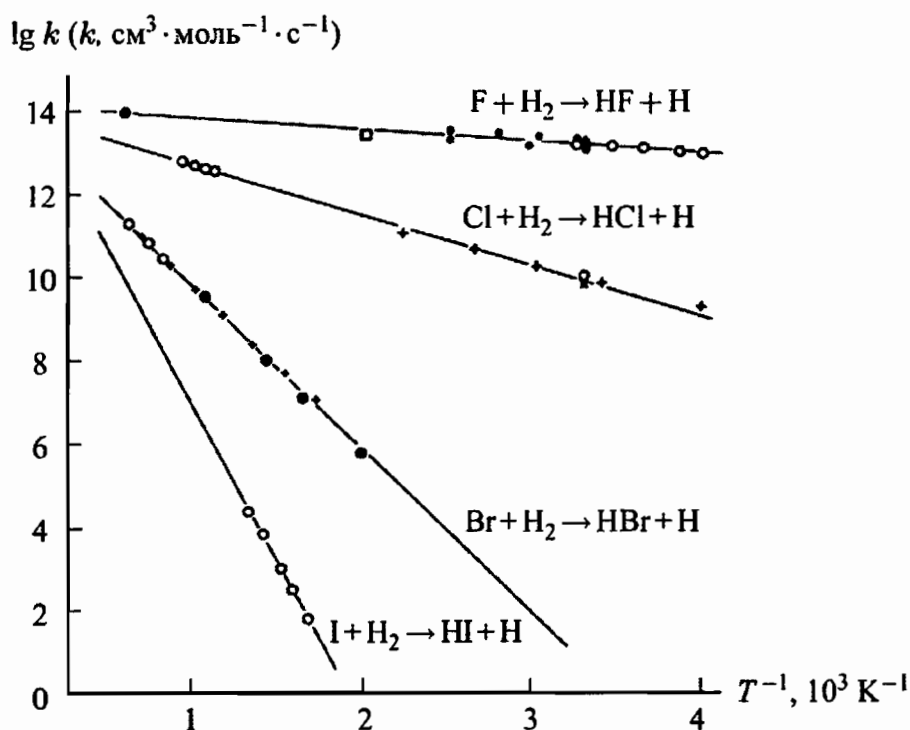


Рис. 6.4. Температурная зависимость константы скорости $k = k(T)$ для реакций атомов галогенов с молекулами водорода H_2 [Номанн et al., 1970]

Его максимальная величина соответствует энергии связи в молекуле (в реакциях диссоциации, например, энергия активации приблизительно равна энергии разрываемой связи), но ее величина может быть и значительно меньше (и даже равна нулю), если одновременно с разрывом старых связей образуются новые.

На рис. 6.4 показана температурная зависимость констант скорости некоторых элементарных реакций (в частности, реакции атомов

галогенов с молекулами водорода). На графике отложены логарифмы констант скорости k как функции от обратной температуры. Согласно соотношению (6.19) получается линейная зависимость ($\lg k = \lg A - \text{const}/T$); температурная зависимость предэкспоненциального множителя AT^b очень часто скрыта погрешностями экспериментальных измерений.

Для очень маленьких значений энергии активации или для очень высоких температур экспоненциальный член в соотношении (6.19) стремится к единице. Следовательно, константа скорости реакции будет определяться только предэкспоненциальным множителем A' или $A \cdot T^b$, соответственно. Этот предэкспоненциальный множитель имеет разный физический смысл для моно-, би- и тримолекулярных реакций.

Для мономолекулярных реакций величина, обратная предэкспоненциальному множителю A , соответствует среднему времени жизни активированных (химически активных) молекул. В реакциях диссоциации это время жизни определяется частотой колебаний активной моды, по которой происходит разрыв связи. Обычно величина предэкспоненциального множителя равна удвоенной частоте колебаний активной моды, по которой происходит разрыв связи ($A' = 10^{14} \div 10^{15} \text{ с}^{-1}$).

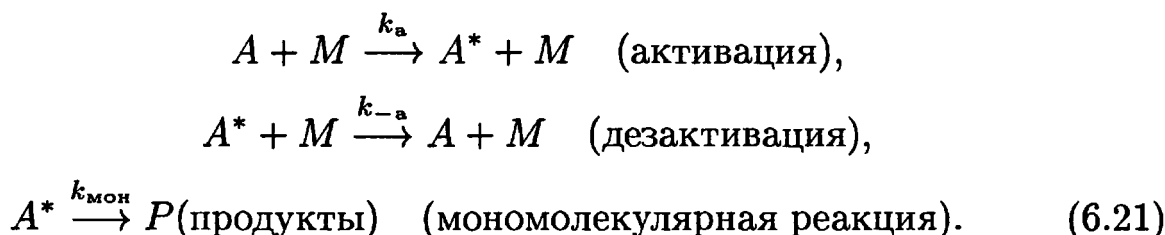
Для бимолекулярных реакций предэкспоненциальный множитель A' соответствует произведению числа столкновений в единицу времени на вероятность реакции. Число столкновений в единицу времени является верхним пределом для скорости реакции. Кинетическая теория газов дает для величины предэкспоненциального множителя A' значение от 10^{13} до $10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. (5.4)).

В тримолекулярных реакциях третий партнер по столкновению должен уносить энергию, выделившуюся в реакции. Если, например, два атома водорода сталкиваются и образуют на короткое время молекулу водорода, то эта молекула из-за избытка энергии в ней диссоциирует обратно на два атома водорода. При более внимательном рассмотрении становится ясно, что любая тримолекулярная реакция фактически является последовательностью двух быстрых бимолекулярных реакций. Представление двух последовательных бимолекулярных реакций в виде одной тримолекулярной часто удобно, но ведет к большому разнообразию значений предэкспоненциальных множителей, а величины эффективных энергий активации E_a очень малы и даже отрицательны.

6.6. Зависимость констант скорости от давления

Наблюдаемая зависимость от давления констант скорости диссоциации (мономолекулярные реакции) и рекомбинации (тримолекулярные реакции) (см., например, реакции 5–8 в табл. 6.1) указывает

на то, что эти реакции не являются элементарными. Фактически они представляют собой последовательность реакций. В простейшем случае зависимость от давления можно понять, используя модель Линдемана (1922 г.). В соответствие с этой моделью мономолекулярный распад возможен только тогда, когда энергия, запасенная в молекуле, достаточна для разрыва связи. Поэтому для того, чтобы произошла реакция распада, молекуле необходимо передать энергию за счет столкновений с другими молекулами M (для возбуждения колебаний в молекуле). Тогда возбужденная молекула может диссоциировать на продукты или быть дезактивирована в других столкновениях:



В соответствие с соотношением (6.3) в этом случае кинетические уравнения запишутся в виде

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{мон}}[A^*] \quad \text{и} \quad \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A][M] - k_{-a}[A^*][M] - k_{\text{мон}}[A^*]. \quad (6.22)$$

Предполагая, что концентрация возбужденных промежуточных частиц A^* квазистационарна (детали обсуждаются в § 7.1):

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0, \quad (6.23)$$

для концентрации активированных промежуточных частиц $[A^*]$ и для скорости образования конечного продукта P получаем следующие уравнения:

$$[A^*] = \frac{k_a[A][M]}{k_{-a}[M] + k_{\text{мон}}} \quad \text{и} \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{\text{мон}}k_a[A][M]}{k_{-a}[M] + k_{\text{мон}}}. \quad (6.24)$$

Можно выделить два крайних случая, когда реакция протекает при очень низком, или, наоборот, при очень высоком давлении. В пределе низких давлений концентрация партнера по столкновениям M очень мала и при $k_{-a}[M] \ll k_{\text{мон}}$ получаем наблюдаемый закон второго порядка по концентрации:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[A][M]. \quad (6.25)$$

Таким образом, скорость реакции пропорциональна концентрациям компонента A и партнера по столкновениям M , поскольку активация при низких давлениях — медленный процесс (т.е. является лимитирующей скоростью реакции).

В пределе высоких давлений концентрация партнеров по столкновениям M высока и выполняется соотношение $k_{-a}[M] \gg k_{\text{мон}}$. Тогда

получаем наблюдаемый закон первого порядка по концентрации:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{\text{мон}}k_a}{k_{-a}} [A] = k_{\infty}[A]. \quad (6.26)$$

В этом случае скорость реакции не зависит от концентрации партнера по столкновениям M , так как при высоких давлениях столкновения происходят очень часто, поэтому лимитирующей скоростью является не активация, а распад активных молекул A^* .

Схема Линдемана иллюстрирует тот факт, что порядок реакции сложных (не элементарных) реакций зависит от выбранных условий протекания реакции. Однако схема Линдемана сама по себе является лишь упрощенной моделью. Более точные результаты по зависимости от давления мономолекулярных реакций можно получить при помощи теории мономолекулярных реакций (см., например, [Robinson, Holbrook, 1972; Atkins, 1996; Golden, 1994]). Эта теория учитывает то обстоятельство, что необходимо рассматривать не только один сорт возбужденных частиц; существует большое число активных молекул с различными уровнями возбуждения.

Если кинетическое уравнение для мономолекулярной реакции записано в виде $\frac{d[P]}{dt} = k[A]$, то константа скорости k зависит от давления и температуры. Теория мономолекулярных реакций дает возможность построить переходные кривые, которые описывают зависимость k от давления для различных температур. Обычно на графике откладывают логарифм константы скорости в зависимости от логарифма давления.

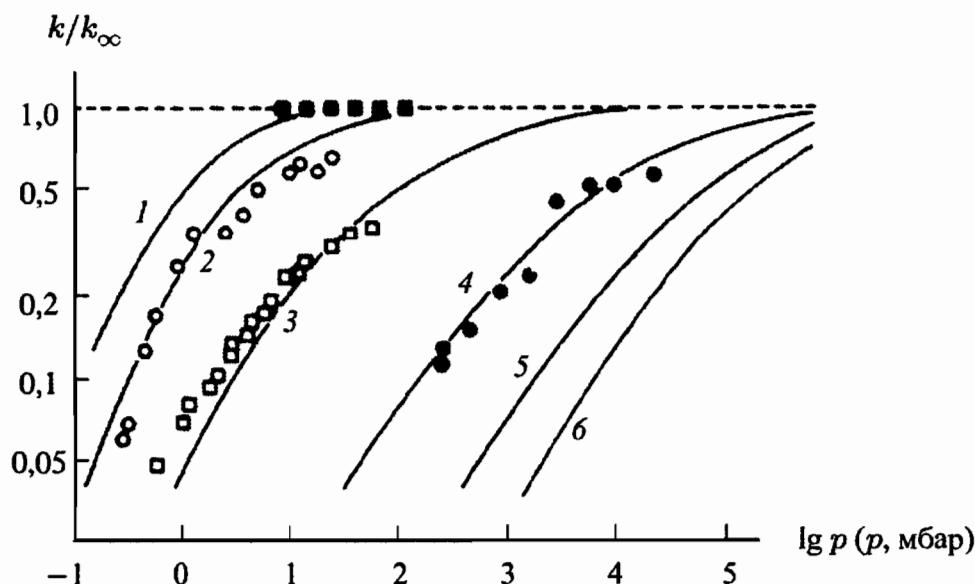


Рис. 6.5. Переходные кривые для мономолекулярной реакции $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$: 1 — $T = 300$ К, 2 — 520 К, 3 — 873 К, 4 — 1350 К, 5 — 1700 К, 6 — 2000 К [Warnatz, 1983, 1984]

Типичные переходные кривые показаны на рис. 6.5. Для $p \rightarrow \infty$ $k = \frac{k_{\text{мон}}k_a[M]}{k_{-a}[M] + k_{\text{мон}}}$ и стремится к пределу k_{∞} , а константа скоро-

сти перестает зависеть от давления (см. (6.26)). При низких давлениях константа скорости k пропорциональна концентрации $[M] = \frac{p}{RT}$ (см. (6.25)), что ведет к линейной зависимости. По тем же причинам константа скорости k будет уменьшаться с ростом температуры, если эффективная энергия активации константы скорости k_{∞} мала.

Как можно видеть из рис. 6.5, переходные кривые сильно зависят от температуры. Поэтому константы скорости мономолекулярных реакций демонстрируют различные температурные зависимости при различных давлениях. На рис. 6.6 показаны температурные зависимости константы скорости реакции, обратной «мономолекулярной», рассматриваемой на рис. 6.5. Возможные конкурирующие бимолекулярные стадии дают другие продукты реакции, что ведет к очень сложной ситуации.

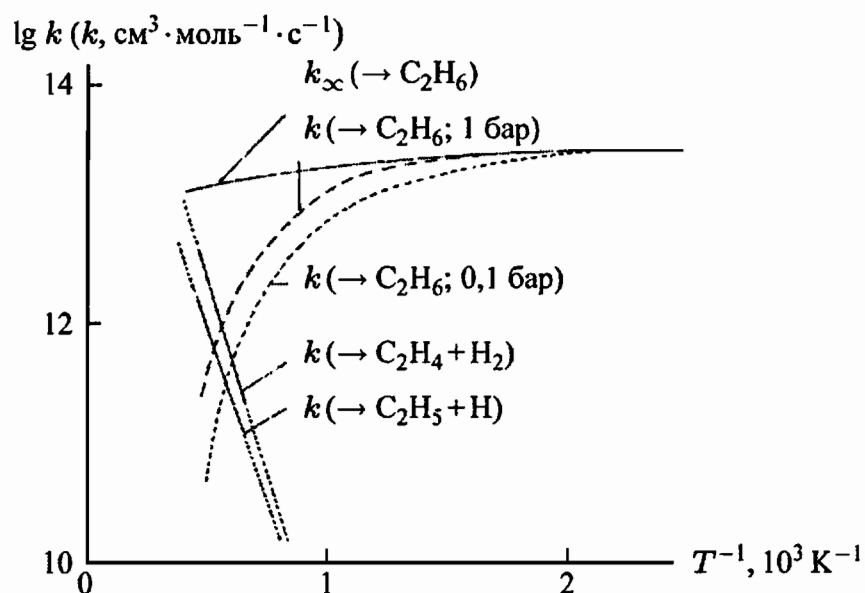


Рис. 6.6. Температурная зависимость константы скорости реакции $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow$ продукты [Warnatz, 1983, 1984]; переходное поведение взято из обратной реакции (см. рис. 6.5)

В табл. 6.2 приведены аррениусовские параметры для реакций из табл. 6.1, зависящих от давления. Эти параметры получены из процедуры наилучшего совпадения для кривых, аналогичных представленным на рис. 6.6 в интервале температур

$$1000 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}.$$

Положительные наклоны кривых на этом рисунке приводят к отрицательным «энергиям активации», что не имеет физической интерпретации, как показано на рис. 6.3. Правильная интерпретация мономолекулярных и тримолекулярных реакций весьма важна, так как многие эксперименты по исследованию кинетики реакций проводятся при атмосферном или более низком давлении, в то время как многие процессы горения идут при повышенном давлении.

Таблица 6.2

Аррениусовские параметры для реакций, зависящих от давления, приведенных в табл. 6.1 ($1000 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$); параметры не имеют физического смысла в случае сложных реакций

p , бар	A , см, моль, с	b	E , кДж/моль	A , см, моль, с	b	E , кДж/моль
	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$			$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$		
0,0253	$3,77 \cdot 10^{35}$	-7,30	36,0	$3,23 \cdot 10^{58}$	-14,0	77,8
0,120	$1,26 \cdot 10^{36}$	-7,30	36,7	$2,63 \cdot 10^{57}$	-13,5	80,8
1,000	$1,93 \cdot 10^{36}$	-7,00	38,0	$1,69 \cdot 10^{53}$	-12,0	81,2
3,000	$4,59 \cdot 10^{35}$	-6,70	39,3	$1,32 \cdot 10^{49}$	-10,7	75,7
9,000	$8,34 \cdot 10^{33}$	-6,10	38,0	$8,32 \cdot 10^{43}$	-9,10	67,0
20,00	$2,50 \cdot 10^{32}$	-5,60	36,5	$1,84 \cdot 10^{39}$	-7,70	57,8
50,00	$1,39 \cdot 10^{30}$	-4,90	32,8	$3,37 \cdot 10^{33}$	-6,00	45,3
	$\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{OH}$			$\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{OH}$		
0,0267	$2,17 \cdot 10^{24}$	-3,30	368,0	$0,94 \cdot 10^{38}$	-8,50	190,0
0,120	$3,67 \cdot 10^{26}$	-3,70	381,0	$3,77 \cdot 10^{38}$	-8,50	190,0
1,000	$9,51 \cdot 10^{29}$	-4,30	404,0	$4,73 \cdot 10^{40}$	-8,80	194,0
3,000	$2,33 \cdot 10^{29}$	-4,00	407,0	$1,89 \cdot 10^{42}$	-9,10	200,0
9,000	$8,44 \cdot 10^{27}$	-3,50	406,0	$3,63 \cdot 10^{43}$	-9,30	205,0
20,00	$2,09 \cdot 10^{26}$	-3,00	403,0	$4,37 \cdot 10^{43}$	-9,20	208,0
50,00	$4,79 \cdot 10^{24}$	-2,50	400,0	$0,95 \cdot 10^{45}$	-9,50	220,0
	$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$			$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$		
0,0253	$4,13 \cdot 10^{23}$	-4,70	68,5	$2,65 \cdot 10^{42}$	-9,50	210,0
0,120	$3,81 \cdot 10^{24}$	-4,80	70,0	$1,76 \cdot 10^{43}$	-9,50	215,0
1,000	$2,32 \cdot 10^{26}$	-5,00	75,1	$1,02 \cdot 10^{43}$	-9,10	224,0
3,000	$4,37 \cdot 10^{27}$	-5,20	80,9	$6,09 \cdot 10^{41}$	-8,60	226,0
9,000	$8,79 \cdot 10^{28}$	-5,40	88,3	$6,67 \cdot 10^{39}$	-7,90	227,0
20,00	$2,40 \cdot 10^{29}$	-5,40	92,9	$2,07 \cdot 10^{37}$	-7,10	224,0
50,00	$7,32 \cdot 10^{29}$	-5,40	98,4	$1,23 \cdot 10^{34}$	-6,10	219,0

6.7. Поверхностные реакции

Поверхностные реакции играют важную роль во многих приложениях, использующих процессы горения, как, например, в случае рекомбинации на стенке при самовоспламенении (§ 10.3), при горе-

нии угля (§ 15.2), в процессах сажеобразования и окисления сажи (см. гл. 18) или в случае каталитического горения (см. ниже).

Основным отличием поверхностных реакций от реакций в газовой фазе является необходимость привлечения для описания их скоростей таких понятий, как поверхностные активные центры и частицы, адсорбированные на этих активных центрах. Поверхностные активные центры и частицы, адсорбированные на активных центрах, характеризуются поверхностной концентрацией, измеряемой в моль/см², например, для открытой поверхности металлической платины поверхностная концентрация активных центров равна $2,72 \cdot 10^{-9}$ моль/см². Поверхностные концентрации в свою очередь приводят к несколько непривычным единицам для скоростей и констант скорости поверхностных реакций. Для одного и того же материала может существовать более, чем одна константа скорости поверхностной реакции из-за того, что активные центры могут иметь разные энергии адсорбции (например, расположенные на террасах или на ступенях, см. [Hsu et al., 1987]) и должны рассматриваться как различные компоненты реакции.

Обзор гетерогенных реакций можно найти в книге [Atkins, 1996]. Многие детали представлены в [Boudart, Djega-Mariadassou, 1984; Bond, 1990; Christmann, 1991].

Для численных расчетов общий формализм для интерпретации гетерогенных реакций и детали формулировки химических механизмов и скоростей поверхностных реакций можно найти в описании программы SURFACE CHEMKIN [Coltrin et al., 1993] наряду с обзором основных физико-химических явлений.

В качестве примера в табл. 6.3 приведен механизм реакций окисления водорода (H₂) на поверхности платины (Pt) с соответствующими константами скорости (по данным работы [Ljungström et al., 1989]); он схематически иллюстрируется на рис. 6.7. Механизм включает стадии диссоциативной адсорбции как водорода (H₂), так и кислорода (O₂), которые ведут к образованию атомов H и O, адсорбированных на поверхности. Эти атомы очень подвижны. Поэтому адсорбированные атомы сталкиваются друг с другом, образуя в результате поверхностных реакций сначала OH и затем адсорбированную на поверхности воду (H₂O). В конечном итоге происходит десорбция образовавшейся молекулы воды (H₂O) в газовую фазу (см. рис. 6.7). Рассматриваемый механизм поверхностных реакций основан на измерениях методом лазерно-индуцированной флуоресценции десорбированных радикалов OH и аналогичен механизму реакций, предложенному в работах [Hsu et al., 1987; Williams et al., 1992]. Похожие механизмы существуют и для окисления метана (CH₄) [Deutschmann et al., 1994].

Буквой S обозначается коэффициент прилипания (см. (6.27)); константа скорости

$$k = A \exp(-E_a/RT),$$

Таблица 6.3

Детальный механизм поверхностных реакций окисления водорода на поверхности платины, записанный в виде элементарных стадий [Warnatz et al., 1994].

Стадия	S	A , см, моль, с	E_a , кДж/моль
1. Реакция			
$H_2 + Pt(s) = H_2(s)$	0,10		0,0
$H_2(s) + Pt(s) = H(s) + H(s)$		$1,50 \cdot 10^{23}$	17,8
$O_2 + Pt(s) = O_2(s)$	0,046		0,0
$O_2(s) + Pt(s) = O(s) + O(s)$		$5,00 \cdot 10^{24}$	0,0
2. Поверхностные реакции			
$H(s) + O(s) = OH(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	19,3
$H(s) + OH(s) = H_2O(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0
$OH(s) + OH(s) = H_2O(s) + O + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0
3. Адсорбция/десорбция продуктов реакции			
$H + Pt(s) = H(s)$	1,00		0,0
$O + Pt(s) = O(s)$	1,00		0,0
$H_2O + Pt(s) = H_2O(s)$	0,75		0,0
$OH + Pt(s) = OH(s)$	1,00		0,0

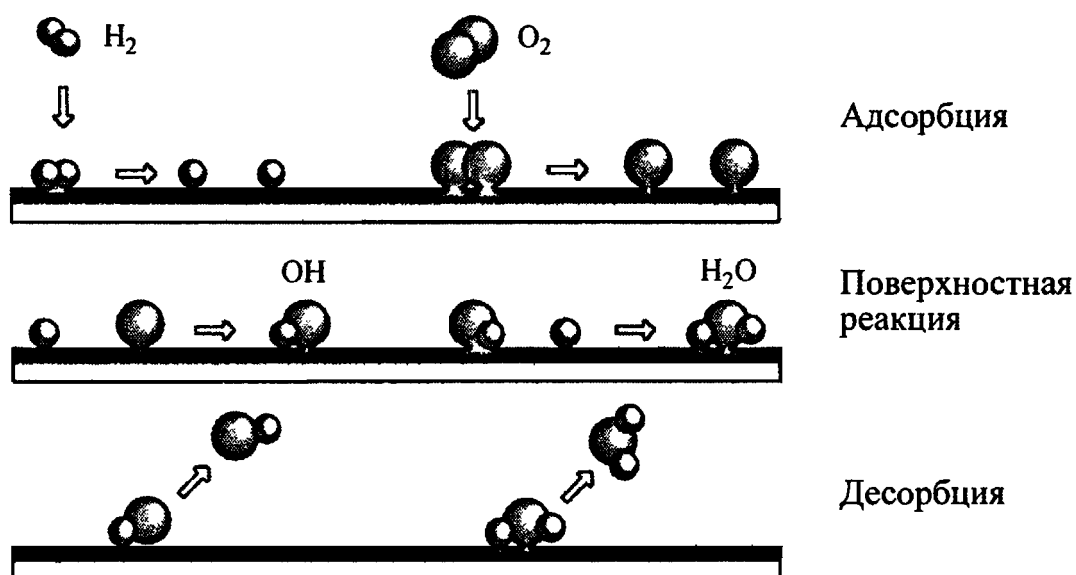


Рис. 6.7. Схематический механизм поверхностной реакции окисления водорода

причем температурной зависимостью предэкспоненциального множителя A пренебрегается; (s) обозначает поверхностные компоненты реакции, а $Pt(s)$ — свободные поверхностные активные центры.

Адсорбция. Скорости адсорбции не могут превосходить скорость, с которой молекулы из газовой фазы сталкиваются с поверхностью. На основе простой кинетики столкновений твердых сфер в газовой фазе можно показать, что максимальная скорость адсорбции не может превосходить (см., например, [Atkins, 1996])

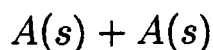
$$k_{\max} = \frac{c\bar{v}}{4},$$

где c — концентрация, \bar{v} — средняя тепловая скорость частиц. Фактическая скорость является произведением этой максимальной скорости и коэффициента прилипания S , который равен вероятности прилипания молекулы при ее столкновении с поверхностью. Скорость адсорбции тогда будет равна [Coltrin et al., 1993]

$$k_{\text{адс}} = Sk_{\max} = S\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}. \quad (6.27)$$

Теоретически нерешенной проблемой является оценка величины коэффициента прилипания S , который, разумеется, должен иметь максимальное значение, равное 1, но может иметь и очень малые значения порядка 10^{-6} [Bond, 1990].

Поверхностная реакция. Для того чтобы прореагировать, компоненты, адсорбированные на поверхности, должны иметь возможность двигаться по поверхности. Механизм такого движения состоит в преодолении адсорбированной частицей небольшого энергетического барьера и перепрыгивании на соседний активный центр. Интересно отметить, что в случае сильной адсорбционной связи частиц с поверхностью они будут неподвижны и в результате такая поверхность будет плохим катализатором для этих частиц. (В дальнейшем частицы с сильной адсорбционной связью не будут покидать поверхность и будут отравлять ее, постоянно занимая активные центры; сера и свинец обычно являются эффективными ядами для катализаторов). Скорость \dot{s} поверхностной реакции



записывается аналогично скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе (см. рис. 5.3). Скорость v перемещения частиц по поверхности равна произведению частоты ν перепрыгивания из одного активного центра в другой и расстояния σ , на которое происходит перемещение частицы, где σ равно диаметру молекулы A . Зигзагообразная траектория перепрыгивающей частицы покрывает площадь «столкновений»

$$2\sigma v\Delta t,$$

где Δt — рассматриваемый интервал времени. Таким образом, число столкновений в единицу времени N рассматриваемой молекулы с другими частицами внутри площади столкновений равно

$$N = 2\sigma v[n],$$

где $[n]$ — концентрация (плотность) поверхностных частиц $A(s)$. Следовательно, полное число столкновений в единицу времени для всех частиц $A(s)$ будет равно $2\sigma v[n][n]$. Наконец, умножение на вероятность того, что частица обладает достаточной энергией (которая описывается аррениусовским членом), дает выражение для скорости реакции:

$$2\theta\sigma^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)[n][n] = s = A_{\text{пов}}\left(-\frac{E}{kT}\right)[n][n].$$

Если принять оценочные значения $\sigma = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $\theta = 10^{14}$ с⁻¹, можно вычислить значение предэкспоненциального множителя $A_{\text{пов}}$:

$$A_{\text{пов}} = 8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{см}^2}{\text{с}} = 5 \cdot 10^{22} \frac{\text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{с}},$$

что находится в удовлетворительном согласии с величинами предэкспоненциальных множителей, представленными в табл. 6.3.

Десорбция. Для десорбции необходимо, чтобы молекулы обладали энергией, достаточной для преодоления энергии связи между поверхностью и адсорбированной частицей. Обычно процесс десорбции ведет себя в соответствии с аррениусовской зависимостью с энергией активации, величина которой сравнима с энергией связи:

$$k_{\text{дес}} = A_{\text{дес}} \exp\left(-\frac{E_{\text{дес}}}{kT}\right).$$

Часто предполагается, что величина предэкспоненциального множителя $A_{\text{дес}}$ может быть оценена по значениям частот колебаний соответствующей связи, которая относится к энергии связи. Появляющиеся квантовомеханические расчеты поверхностных энергий связи позволяют улучшить оценки характерных частот и энергий активации для процессов адсорбции и десорбции. Величины предэкспоненциальных множителей для десорбции ОН и Н₂О ($\sim 10^{13}$ с⁻¹) находятся в полном согласии с этой концепцией.

Немногочисленные выражения для констант скорости поверхностных реакций, приведенные выше, являются очень полезными, даже несмотря на то, что они дают лишь грубые оценки, поскольку понимание явлений, сопровождающих поверхностные реакции, весьма далеко от уровня, достигнутого для газофазных реакций. Это связано со следующими обстоятельствами:

— отсутствием экспериментальных данных по поверхностным реакциям; последнее часто компенсируется тем обстоятельством, что именно реакции адсорбции или десорбции являются лимитирующими

стадиями процесса, а отнюдь не поверхностные процессы [Behrendt et al., 1995];

— поверхностные компоненты неравномерно распределены по поверхности в отличие от равномерно распределенных (как обычно полагают) газофазных продуктов. Поэтому могут сосуществовать неравномерно распределенные поверхностные концентрации, что ведет к таким явлениям, как образование островов заселенности и к возникновению осциллирующих структур [Bar et al., 1995; Kissel-Osterrieder et al., 1998].

Недавние достижения в развитии методов диагностики поверхностных частиц [Lauterbach et al., 1995; Härle et al., 1998] свидетельствуют о том, что эта неудовлетворительная ситуация улучшается.

Некоторые типичные результаты. Результаты можно легко получить для геометрии противотока, когда поверхность присутствует в виде точки (граничной). В этом случае система уравнений, описывающая такую геометрию потока, одномерна и похожа на рассмотренную в гл. 3 (см. § 3.1). Изменение температуры поверхности при определенном составе реагирующей смеси в газовой фазе приводит к определенной температуре каталитического зажигания; пример представлен на рис. 6.8.

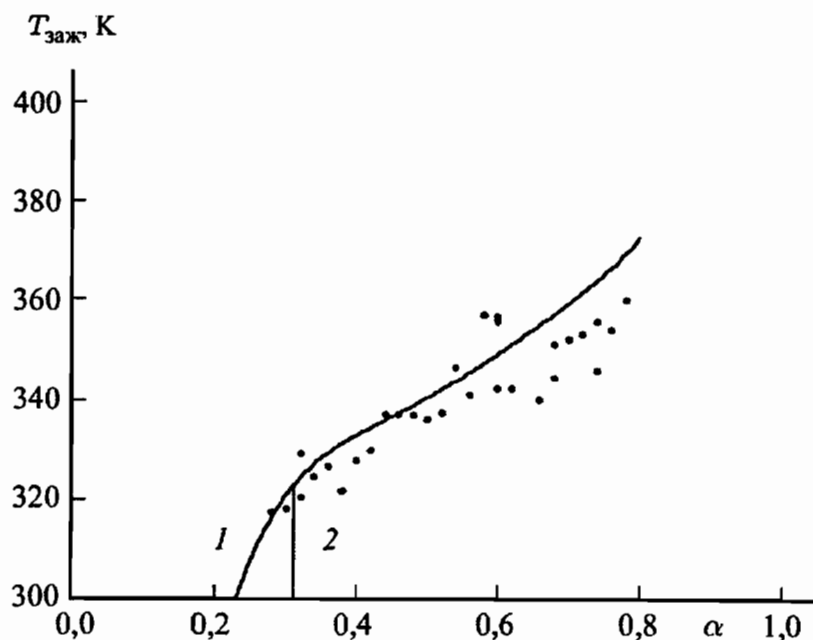


Рис. 6.8. Температура зажигания $T_{\text{заж}}$ смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ на палладии как функция $\alpha = p_{\text{H}_2}/(p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2})$; точки — результаты измерений [Behrendt et al., 1996], сплошная линия — результаты вычислений: 1 — первоначально поверхность покрыта атомами H, 2 — первоначально поверхность покрыта атомами O [Deutschmann et al., 1996]

Для каталитических процессов характерен переход от кинетического режима при низких температурах (для которого наблюдаются высокая концентрация частиц на поверхности и низкий градиент концентраций в газовой фазе в пограничном слое; рис. 6.9) к диффузионному режиму при высокой температуре (для которого наблюдаются

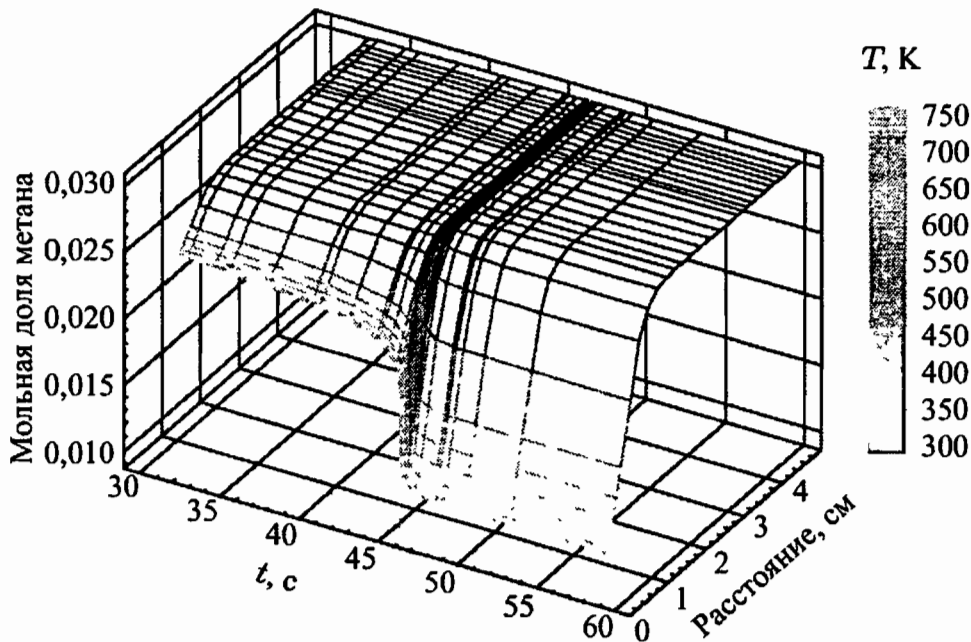


Рис. 6.9. Мольная доля метана как функция времени и расстояния от поверхности платинового катализатора при гетерогенном зажигании метано-кислородной смеси CH_4/O_2 для $\alpha = 0,5$ [Deutschmann et al., 1996]

низкие концентрации частиц на поверхности и высокий градиент концентраций в газовой фазе).

6.8. Задачи

Задача 6.1. Записать выражение для скорости образования атомов водорода (H) для следующего механизма реакций (все реакции считать элементарными):

- 1) $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M};$
- 2) $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M};$
- 3) $\text{H} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H};$
- 4) $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O};$
- 5) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}.$

В каком случае величина $\nu_{rs}^{(p)}$ в соотношении (6.18) может интерпретироваться как стехиометрический коэффициент, а в каком случае — как порядок реакции?

Задача 6.2. Записать выражение для скорости распада октана на два бутильных радикала:



В каком масштабе необходимо отложить измеренную концентрацию C_8H_{18} в зависимости от времени, чтобы в результате получить линейную зависимость? Каково время распада C_8H_{18} при 1500 K, если $k = 1 \cdot 10^{16} \exp(-340 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT)$, с^{-1} ?

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Как было показано в гл. 6, для кинетического описания процесса горения даже такого простого топлива, как водород (суммарная реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), требуется механизм, включающий около сорока элементарных реакций. Для кинетического описания горения простейшего углеводородного топлива — метана (CH_4) — количество элементарных реакций в химическом механизме значительно больше. В некоторых случаях суммарный процесс включает несколько тысяч элементарных реакций (например, в случае самовоспламенения дизельного топлива, основным компонентом которого является цетан — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$; см. гл. 16).

Весь процесс горения контролируется этими элементарными реакциями. Тем не менее независимо от специфических свойств горючего любые кинетические механизмы для описания процессов горения демонстрируют свойства, характерные для всех процессов горения. Например, лишь несколько элементарных реакций определяют скорость всего процесса (лимитирующие стадии).

В настоящей главе подробно обсуждаются характерные свойства кинетических механизмов реакций, методы анализа механизмов реакций, основные принципы их упрощения и различные следствия математического моделирования кинетики сложных процессов. Эти аспекты представляют определенный интерес, поскольку в некоторых случаях необходимы механизмы реакций, включающие более 1000 различных химических компонентов, для описания процессов, протекающих в гомогенном реакторе (см. гл. 16). Такие огромные кинетические механизмы требуют и столь же грандиозных вычислительных затрат при моделировании процессов горения в двигателях и горелках из-за пространственно неоднородной структуры трехмерных турбулентных потоков с изменяющимися концентрациями и температурой, которые наблюдаются в них.

7.1. Характеристики механизмов реакций

Независимо от специфических черт различных кинетических задач механизмы реакций демонстрируют ряд характерных свойств. Знание этих свойств дает возможность лучше понять химически реагирующую систему и обеспечивает ценную информацию, позволяющую упростить кинетический механизм путем исключения тех эле-

ментарных стадий, которые не важны для рассматриваемой проблемы при заданных реальных условиях. Ниже обсуждаются два из наиболее часто используемых способов упрощения механизма реакций — предположение о квазистационарном состоянии и о частичном равновесии в реагирующей системе.

7.1.1. Квазистационарные состояния. Рассмотрим в качестве примера простую цепочку реакций, состоящую из двух элементарных стадий:



Кинетические уравнения, описывающие скорость изменения во времени концентраций компонентов S_1 , S_2 и S_3 , в этом случае примут следующий вид:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_{12}[S_1], \quad (7.2)$$

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2], \quad (7.3)$$

$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{23}[S_2]. \quad (7.4)$$

Если теперь предположить, что в момент времени $t = 0$ в системе присутствует только компонент S_1 , то относительно громоздкие вычисления (совместно с начальными условиями $[S_1]_{t=0} = [S_1]_0$, $[S_2]_{t=0} = 0$ и $[S_3]_{t=0} = 0$; см. п. 7.2.3) позволяют получить аналитическое решение вида

$$\begin{aligned} [S_1] &= [S_1]_0 \exp(-k_{12}t), \\ [S_2] &= [S_1]_0 \frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} \{ \exp(-k_{23}t) - \exp(-k_{12}t) \}, \\ [S_3] &= [S_1]_0 \left\{ 1 - \frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} \exp(-k_{23}t) + \frac{k_{23}}{k_{12} - k_{23}} \exp(-k_{12}t) \right\}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Это решение можно проверить путем подстановки в уравнения (7.2)–(7.4). В качестве примера предполагается, что компонент S_2 — очень реакционноспособный и, таким образом, он имеет очень короткое время жизни (т.е. $k_{23} \gg k_{12}$). Решение (7.5) для случая $k_{12}/k_{23} = 0,1$ иллюстрируется на рис. 7.1.

Поскольку предполагается, что компонент S_2 — очень реакционноспособный, скорость расходования компонента S_2 приблизительно равна скорости образования S_2 , так что в первом приближении можно записать следующее соотношение (квазистационарное приближение):

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2] = 0. \quad (7.6)$$

Поведение во времени концентрации компонента S_1 легко определяется, так как соотношение (7.2) нетрудно проинтегрировать. В результате получаем (см. § 7.5)

$$[S_1] = [S_1]_0 \exp(-k_{12}t). \quad (7.7)$$

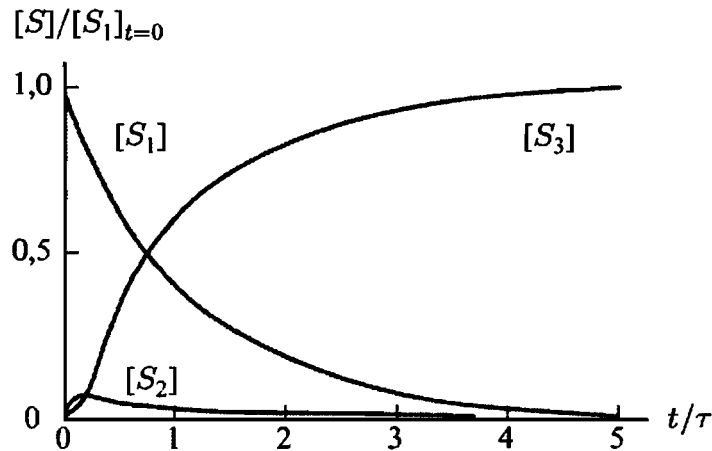


Рис. 7.1. Точное аналитическое решение, описывающее поведение во времени концентраций компонентов для последовательности реакций $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ (τ — характерное время жизни, за которое начальная концентрация $[S_1]_0$ уменьшится до значения $[S_1]_{t=\tau} = [S_1]_0/e$); здесь $\tau = 1/k_{12}$

Если же мы интересуемся скоростью образования компонента S_3 (продукта реакции), то уравнение (7.4) дает лишь ограниченную информацию, поскольку лишь концентрация промежуточного компонента S_2 входит в уравнение для скорости образования компонента S_3 . Однако используя квазистационарное приближение (7.6), можно получить простое уравнение:

$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{12}[S_1].$$

Подстановка соотношения (7.7) приводит к следующему дифференциальному уравнению:

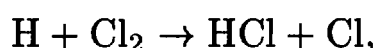
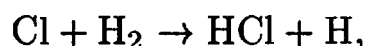
$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{12}[S_1]_0 \exp(-k_{12}t),$$

которое можно проинтегрировать и получить, наконец, соотношение

$$[S_3] = [S_1]_0(1 - \exp(-k_{12}t)). \quad (7.8)$$

Поведение во времени концентраций, вычисленных по соотношениям (7.6)–(7.8), является аппроксимацией, полученной из системы уравнений (7.2)–(7.4) с использованием предположения о квазистационарности по концентрации компонента S_2 . Результаты такой аппроксимации показаны на рис. 7.2. Сравнивая рисунки 7.1 и 7.2, можно увидеть, что предположение о квазистационарности является очень хорошим для процесса, при котором $k_{23} \gg k_{12}$. Некоторые отклонения наблюдаются только в самом начале реакции.

Теперь рассмотрим процесс горения водорода в хлоре, который является достаточно простым примером, но тем не менее важен для практики [Bodenstein, Lind, 1906]:



(7.9)

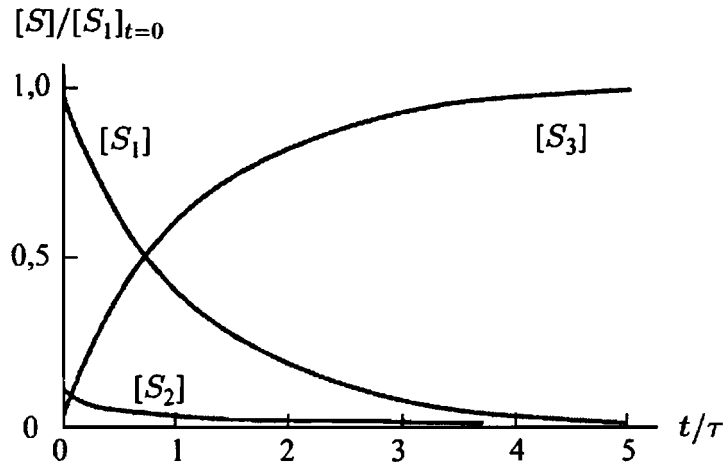


Рис. 7.2. Кинетические кривые для последовательности реакций $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ в предположении квазистационарности по концентрации компонента $[S_2]$

Используя предположение о квазистационарности, получаем уравнения для скоростей образования и расходования промежуточных компонентов H и Cl:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} &= 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] - k_2[\text{Cl}][\text{H}] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{H}]^2[\text{M}] = 0, \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0, \quad [\text{H}] \approx \frac{k_2[\text{Cl}][\text{H}_2]}{k_3[\text{Cl}_2]}. \end{aligned}$$

Сложение этих уравнений для скорости позволяет получить выражение для концентрации $[\text{Cl}]$:

$$k_4[\text{Cl}]^2 = k_1[\text{Cl}_2], \quad [\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2]}.$$

Тогда выражение для скорости образования HCl примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} &= k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = \\ &= 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2] = k_{\text{пол}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2]. \quad (7.10) \end{aligned}$$

Таким образом, скорость образования хлорида водорода можно выразить через концентрации исходных реагентов (H_2 и Cl_2). Концепция квазистационарных состояний позволяет получать результаты несмотря на то, что исходная система кинетических уравнений представляет собой систему связанных между собой дифференциальных уравнений, которую нельзя решить аналитически. Кроме того, пример реакции водорода с хлором показывает, что суммарная реакция



не подчиняется закону второго порядка по концентрации (как можно было бы интуитивно ожидать). В этом случае порядок реакции равен 1,5 (см. (7.10)), поскольку реакция (7.11) не является элементарной.

7.1.2. Частичное равновесие. Концепция частичного равновесия будет проиллюстрирована с использованием механизма горения водорода, представленного в гл. 6 (см. табл. 6.1). Как показывает анализ результатов экспериментов и расчетов, при высоких температурах ($T > 1800$ К при $p = 1$ бар) скорости прямых и обратных реакций столь высоки, что наблюдается частичное равновесие для следующих реакций:



Если каждая реакция находится в равновесии, скорости прямой и обратной реакций равны. В результате получаем [Warnatz, 1981b]

$$k_1[\text{H}][\text{O}_2] = k_2[\text{OH}][\text{O}],$$

$$k_3[\text{O}][\text{H}_2] = k_4[\text{OH}][\text{H}],$$

$$k_5[\text{OH}][\text{H}_2] = k_6[\text{H}_2\text{O}][\text{H}].$$

Из данной системы уравнений можно найти решения для концентраций промежуточных компонентов — [O], [H] и [OH]; при этом получаются следующие соотношения:

$$[\text{H}] = \left(\frac{k_1 k_3 k_5^2 [\text{O}_2] [\text{H}_2]^3}{k_2 k_4 k_6^2 [\text{H}_2\text{O}]^2} \right)^{1/2}, \quad (7.12)$$

$$[\text{O}] = \frac{k_1 k_5 [\text{O}_2] [\text{H}_2]}{k_2 k_6 [\text{H}_2\text{O}]}, \quad (7.13)$$

$$[\text{OH}] = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} [\text{O}_2] [\text{H}_2] \right)^{1/2}. \quad (7.14)$$

Таким образом, концентрации этих высокореакционных компонентов, которые трудно измерить, могут быть выражены через концентрации стабильных (и, следовательно, более легко измеряемых) компонентов, таких как H_2 , O_2 и H_2O . На рис. 7.3 показаны мольные доли H, O и OH в пламени водородо-воздушной стехиометрической предварительно перемешанной смеси [Warnatz, 1981b] при давлении $p = 1$ бар и температуре $T_u = 298$ К (температура несгоревшего газа) как функции локальной температуры, которые сначала были вычислены с использованием детального механизма реакций и затем вычислялись с использованием предположения о частичном равновесии. Можно видеть, что предположение о частичном равновесии обеспечивает вполне удовлетворительные результаты только при высоких температурах. При температурах $\lesssim 1600$ К частичное равновесие не успевает установиться, поскольку характерные времена реакций больше, чем характерное время горения, оцененное как отношение толщины

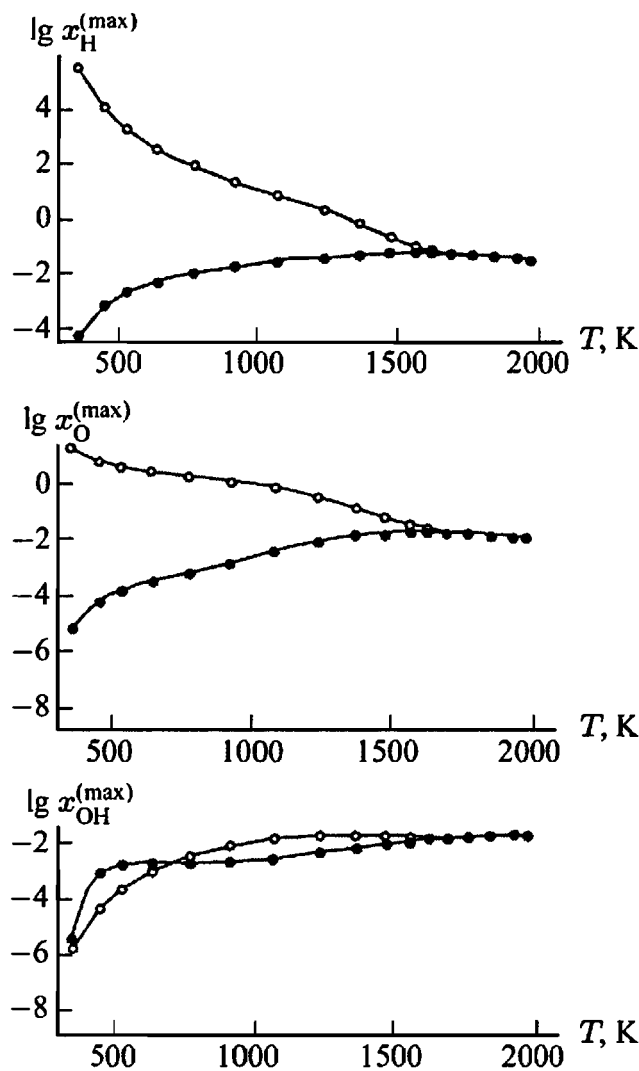


Рис. 7.3. Максимальные молярные доли радикалов H, O и OH в пламени предварительно перемешанной стехиометрической смеси H_2 -воздух [Warnatz, 1981 b] при $p = 1$ бар и $T_u = 298$ К, вычисленные с использованием детального механизма реакций (темные кружки) и предположения о частичном равновесии (незаштрихованные кружки). В этом случае иногда могут появляться значения $x_i > 1$, не имеющие физического смысла

фронта пламени к средней скорости газа: $\tau = d/\bar{v}$ (≈ 1 мм/1 м \cdot с $^{-1}$ = 1 мс, что обычно и наблюдается).

На рис. 7.4 показаны пространственные профили молярных долей атомов кислорода в пламени предварительно перемешанной стехиометрической смеси C_3H_8 -воздух при давлении $p = 1$ бар и температуре $T_u = 298$ К, вычисленные с использованием детального механизма реакций, с использованием предположения о локальном частичном равновесии и о полном локальном равновесии. В то время как предположение о полном равновесии дает неудовлетворительные результаты при всех температурах, предположение о частичном равновесии работает по крайней мере при достаточно высоких температурах. Здесь необходимо отметить, что количество атомов кислорода в реагирующей смеси оказывает очень сильное воздействие на образование окислов азота (эта проблема обсуждается в гл. 17).

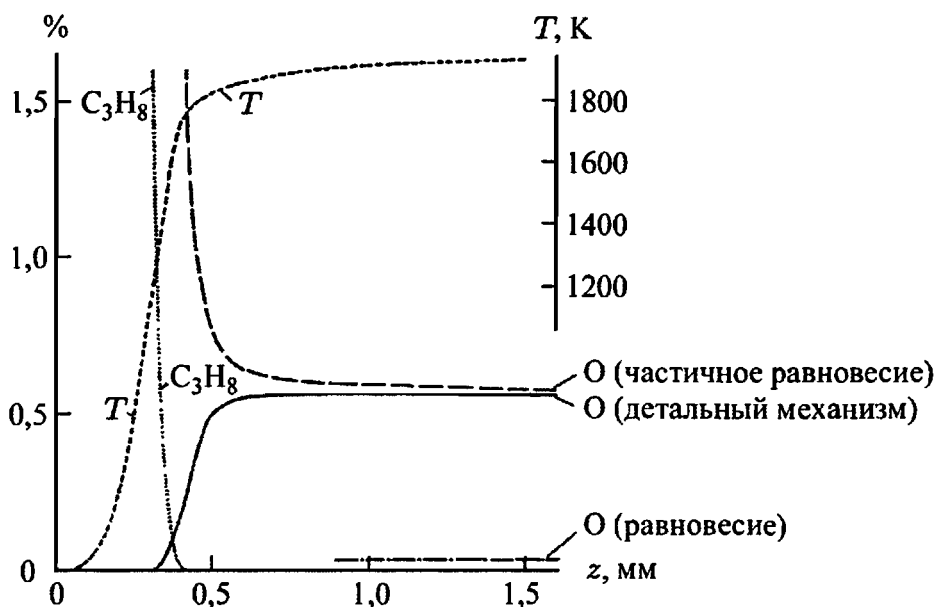


Рис. 7.4. Мольные доли атомов O в пламени предварительно перемешанной стехиометрической смеси C_3H_8 –воздух при $p = 1$ бар и $T_u = 298$ К, вычисленные с использованием полного механизма реакций; предположения о частичном равновесии и о полном равновесии в системе [Warnatz, 1987]

7.2. Анализ механизмов реакций

Как указывалось выше, полный механизм реакций для углеводородов может включать несколько тысяч элементарных реакций. В зависимости от решаемой задачи многими из них можно пренебречь. В этой связи весьма интересны методы анализа, позволяющие определить реакции, которыми можно пренебречь. Для этого используют несколько подходов.

Анализ чувствительности определяет лимитирующие стадии реакций. Анализ путей реакции определяет характерные пути реакции. Анализ на собственные значения определяет масштабы характерных времен и направления химических реакций. Информация, получаемая при помощи этих методов, может быть использована для того, чтобы исключить ряд менее важных стадий и таким образом построить упрощенную или укороченную кинетическую схему реакций.

7.2.1. Анализ чувствительности. Кинетические уравнения для механизма реакций, состоящего из R реакций с участием S компонентов, можно записать как систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка (см. гл. 6):

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_1, \dots, c_S; k_1, \dots, k_R),$$

$$c_i(t = t_0) = c_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, S. \quad (7.15)$$

Время t является независимой переменной, концентрации c_i компонентов i — зависимыми; константы скорости k_r являются параметрами.

рами системы; c_i^0 обозначают начальные концентрации компонентов (начальные условия системы) при t_0 .

В данном случае только константы скорости химических реакций должны рассматриваться как параметры системы. Тем не менее, в случае необходимости в качестве параметров системы могут рассматриваться начальные концентрации, давление и другие величины. Решение системы дифференциальных уравнений (7.15) зависит от начальных условий, а также от параметров системы.

Следующий вопрос представляет наибольший интерес. Предположим, что параметры системы изменились, т.е. изменились константы скорости элементарных реакций. Как при этом изменится решение, т.е. значения концентраций в момент времени t ? Для многих элементарных реакций изменение константы скорости не оказывает почти никакого влияния на решение, зависящее от времени (демонстрируя тем самым, что существует либо квазистационарное состояние, либо частичное равновесие для компонентов, участвующих в этой реакции). Если такая реакция явно включается в механизм, то нет необходимости знать ее константу скорости с большой точностью. С другой стороны, изменение констант скорости некоторых элементарных реакций действительно сильно влияет на решение системы кинетических уравнений. Соответственно, в этом случае нужно знать их константы скорости достаточно точно. Последнее указывает, в каком направлении необходимо сосредоточить усилия экспериментаторов. Эти несколько важных элементарных стадий реакции называются лимитирующими стадиями.

Зависимость решения системы кинетических уравнений c_i от параметров системы k_r называется чувствительностью. Абсолютную и относительную чувствительности можно определить как

$$E_{i,r}^{\text{абс}} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad \text{и} \quad E_{i,r}^{\text{отн}} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r}. \quad (7.16)$$

Возможности анализа чувствительности можно продемонстрировать, возвращаясь к примеру двухстадийного механизма реакций, исследованному в п. 7.1.1, в котором были получены как точное аналитическое решение, так и приближенное решение. Мы покажем, как изменение констант скорости k_{12} и k_{23} повлияет на скорость образования концентрации компонента S_3 .

Коэффициенты чувствительности вычисляются как частные производные концентрации $[S_3]$ в (7.5) по константам скорости при постоянном времени. В результате получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} E_{S_3, k_{12}}(t) \frac{\partial [S_3]}{\partial k_{12}} &= \\ &= [S_1]_0 \frac{k_{23}}{(k_{12} - k_{23})^2} \{ (k_{23}t - k_{12}t - 1) \exp(-k_{12}t) + \exp(-k_{23}t) \}, \end{aligned}$$

$$E_{S_3, k_{23}}(t) \frac{\partial [S_3]}{\partial k_{23}} = [S_1]_0 \frac{k_{12}}{(k_{12} - k_{23})^2} \{ \exp(-k_{12}t) + (k_{12}t - k_{23}t - 1) \exp(-k_{23}t) \}.$$

Относительные чувствительности вычисляются в соответствии с (7.16):

$$E_{S_3, k_{12}}^{\text{отн}}(t) = \frac{k_{12}}{[S_3]} E_{S_3, k_{12}}(t) \quad \text{и} \quad E_{S_3, k_{23}}^{\text{отн}}(t) = \frac{k_{23}}{[S_3]} E_{S_3, k_{23}}(t). \quad (7.17)$$

Зависимости от времени коэффициентов относительной чувствительности и концентрации продукта реакции $[S_3]$ отложены в безразмерной форме на рис. 7.5 для $k_{12} = \tau^{-1}$, $k_{23} = 100\tau^{-1}$ и $[S_1]_0 = 1$ (τ — время жизни, см. рис. 7.1). Можно видеть, что коэффициент относительной чувствительности быстрой реакции $S_2 \rightarrow S_3$ стремится к нулю после очень короткого периода времени, тогда как коэффициент чувствительности медленной реакции $S_1 \rightarrow S_2$ сохраняет высокое значение на протяжении всей реакции. Таким образом, анализ чувствительности отчетливо демонстрирует, что концентрация продукта реакции $[S_3]$ обладает высокой относительной чувствительностью относительно медленной (лимитирующей) реакции $S_1 \rightarrow S_2$ и низкой относительной чувствительностью по отношению к быстрой (и, таким образом, не лимитирующей) реакции $S_2 \rightarrow S_3$.

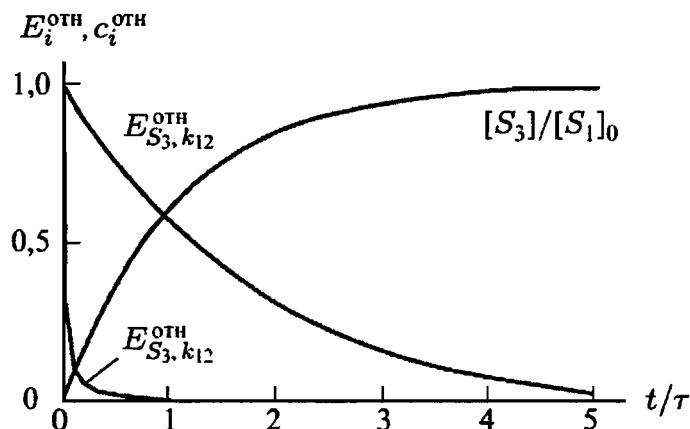


Рис. 7.5. Зависимость от времени коэффициентов относительной чувствительности для простой последовательности реакций $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$

Таким образом, анализ чувствительности, позволяющий определить лимитирующие стадии процесса, является весьма мощным средством для более глубокого понимания сложных механизмов реакций (см., например, [Nowak, Warnatz, 1988]).

В большинстве случаев практического применения анализа чувствительности аналитическое решение системы дифференциальных уравнений (аналогичной (7.5)) и последующее вычисление частных производных от аналитического решения, разумеется, невозможны. Однако в этом случае анализ чувствительности выполняется численно путем построения системы дифференциальных уравнений для коэф-

коэффициентов чувствительности при помощи формального дифференцирования (7.15):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial k_r} \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) &= \frac{\partial}{\partial k_r} F_i(c_1, \dots, c_s; k_1, \dots, k_R), \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_i}{\partial k_r} \right) &= \left(\frac{\partial F_i}{\partial k_r} \right)_{c_i, k_i \neq r} + \sum_{n=1}^S \left\{ \left(\frac{\partial F_i}{\partial c_n} \right)_{c_i \neq n, k_i} \left(\frac{\partial c_n}{\partial k_r} \right)_{k_i \neq j} \right\}, \\ \frac{\partial}{\partial t} E_{i,r} &= \left(\frac{\partial F_i}{\partial k_r} \right)_{c_i, k_i \neq r} + \sum_{n=1}^S \left\{ \left(\frac{\partial F_i}{\partial c_n} \right)_{c_i \neq n, k_i} E_{n,r} \right\}. \end{aligned} \quad (7.18)$$

В этих уравнениях c_i у знака частной производной означает, что все c_i сохраняются постоянными при дифференцировании; $c_{i \neq n}$ после знака частной производной означает, что все c_i , кроме c_n , при дифференцировании сохраняются постоянными. Уравнения (7.18) образуют систему линейных дифференциальных уравнений, которая может быть численно решена совместно с (7.15). В настоящее время существуют программы для автоматического выполнения анализа чувствительности (см. [Kramer et al., 1982; Lutz et al., 1987; Nowak, Warnatz, 1988]).

Скорости элементарных реакций в процессах горения сильно различаются. Анализ чувствительности показывает, что только некоторые элементарные реакции являются лимитирующими. Остальные реакции столь быстры, что точность, с которой известна величина их константы скорости, лишь незначительно сказывается на результатах моделирования всего процесса горения.

Это обстоятельство весьма важно для практики. Константы скорости элементарных реакций с высокой чувствительностью должны быть известны с хорошей точностью, поскольку они оказывают сильное влияние на результаты моделирования. Если реакции имеют низкие чувствительности, то в расчетах можно использовать лишь приблизительные значения их констант скорости. Таким образом, анализ чувствительности позволяет выявить лишь некоторые основные реакции из множества элементарных реакций, представленных в сложном механизме, которые должны быть определены достаточно аккуратно, обычно с использованием экспериментальных измерений.

Примеры анализа чувствительности для процессов горения приведены на рисунках 7.6 и 7.7. Показаны максимальные чувствительности в течение всего процесса горения. На рис. 7.6 показан анализ чувствительности для скорости распространения пламени $v_{\text{лам}}$ в предварительно перемешанной стехиометрической смеси CH_4 -воздух и C_2H_6 -воздух. Элементарные реакции, не представленные на рисунке, имеют пренебрежимо малую чувствительность. Система чувствительна только к нескольким реакциям. Более того, можно видеть, что для различных систем (CH_4 и C_2H_6) получаются качественно одинаковые результаты. Это указывает на следующее важное обстоятельство.

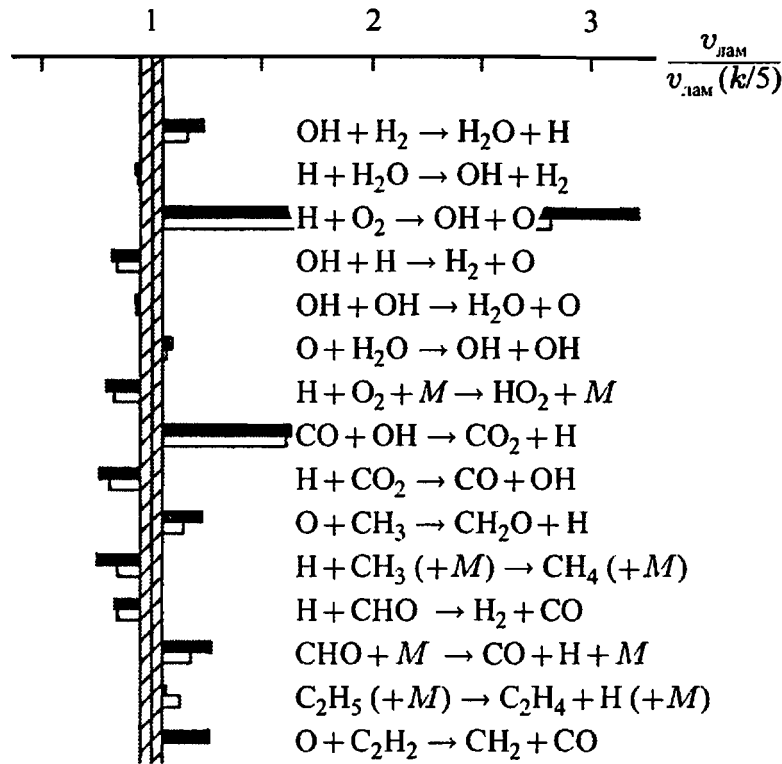


Рис. 7.6. Анализ чувствительности для скорости распространения пламени $v_{\text{лам}}$ в предварительно перемешанной стехиометрической смеси CH_4 -воздух (темные прямоугольники) и C_2H_6 -воздух (светлые прямоугольники) при давлении $p = 1$ бар и температуре $T_u = 298$ К [Warnatz, 1984]

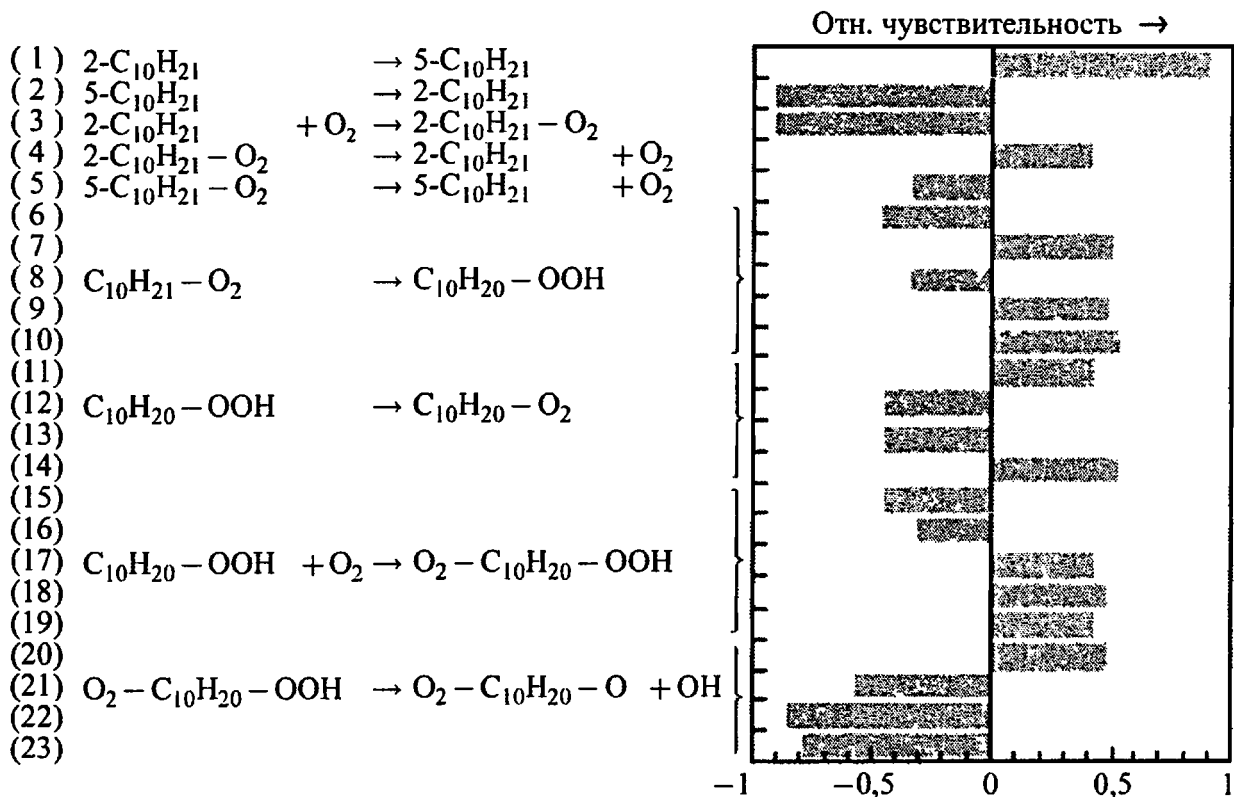


Рис. 7.7. Анализ чувствительности для концентрации радикала OH при воспламенении стехиометрической смеси $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -воздух при $p = 13$ бар и $T_u = 800$ К [Nehse et al., 1996]); для простоты изомеры для реакций (6)-(23) не представлены

ство: независимо от рассматриваемого топлива некоторые элементарные реакции всегда являются лимитирующими.

На рис. 7.7 показаны результаты анализа чувствительности для концентрации радикала OH при воспламенении стехиометрической смеси додекана с воздухом (смесь (C₁₀H₂₂)–воздух) при относительно низкой температуре [Nehse et al., 1996]. Обычно процесс воспламенения чувствителен к большему количеству реакций, чем стационарные пламена, особенно при низких начальных температурах, поскольку больше элементарных реакций являются в этом случае лимитирующими (сравните рисунки 7.6 и 7.7).

7.2.2. Анализ путей реакций. При численном моделировании процессов горения анализ путей реакций может быть выполнен достаточно просто. Существуют специальные компьютерные программы, которые выполняют этот анализ автоматически. При этом рассматривается процент вклада различных реакций r ($r = 1, \dots, R$) в образование (или расходование) химических компонентов s ($s = 1, \dots, S$). В результате получается массив данных, схематически представленный в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Схематическая иллюстрация результатов анализа путей реакций

Реакции	Компоненты					
	1	2	3	...	$S - 1$	S
1	20 %	3 %	0	...	0	0
2	0	0	0	...	0	0
3	2 %	5 %	0	...	100 %	90 %
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$R - 1$	78 %	90 %	100 %	...	0	5 %
R	0	2 %	0	...	0	0

В этом примере реакция 1 вносит 20 % в образование компонента 1, реакция 3 — 2 %, а реакция ($R - 1$) — 78 %. Количество процентов в столбцах в сумме должно быть равно 100 %. Такие таблицы позволяют построить весьма информативные диаграммы путей реакций, примеры которых даны на рисунках 7.8 и 7.9. В каждом случае можно выполнить интегральный и локальный анализ путей реакций.

Интегральный анализ путей реакций рассматривает суммарное образование или расходование компонентов во время процесса горения. Результаты для гомогенных нестационарных систем интегрируются по всему времени реакции, а результаты для стационарных пламен интегрируются по зоне реакции. Реакция может рассматриваться

как несущественная (в данном случае, реакция 2), если все значения в строке (как для образования, так и для расходования компонента) меньше определенного предельного значения, например, 1% [Warnatz, 1981a].

Локальный анализ путей реакций рассматривает образование и расходование компонентов локально, т.е. при определенных временах в случае нестационарной задачи (например, для процесса гомогенного воспламенения) или для определенных областей в пространстве для стационарных задач (например, для плоского пламени). В соответствии с локальным анализом потоков реакций реакция r не важна, если для любого времени t или координаты в пространстве x выполняется следующее неравенство:

$$|\mathcal{R}_{t,r,s}| < \varepsilon \left| \max_{r=1}^R \mathcal{R}_{t,r,s} \right|, \quad s = 1, \dots, S, \quad t = 0, \dots, T, \quad (7.19)$$

для скорости реакции $\mathcal{R}_{t,r,s}$. Это — более жесткое требование, чем в случае интегрального анализа. При этом величина ε является пределом, который необходимо задать заранее, например, $\varepsilon = 1\%$.

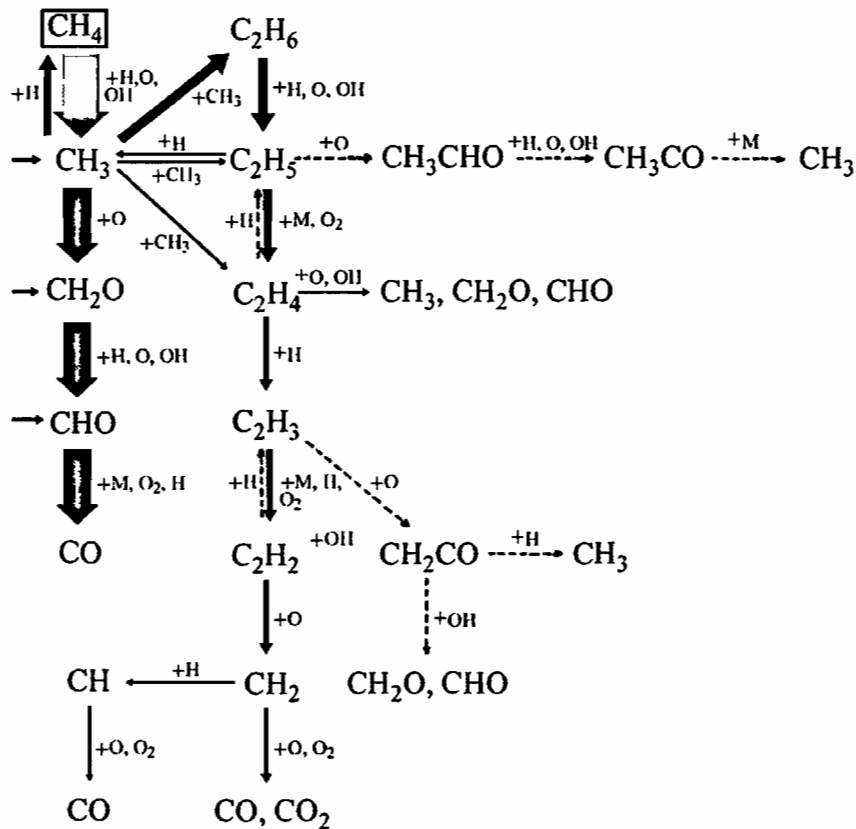


Рис. 7.8. Интегральный анализ путей реакций для пламени предварительно перемешанной стехиометрической смеси CH_4 -воздух при $p = 1$ бар и $T_u = 298$ К [Warnatz, 1984]

На рисунках 7.8 и 7.9 показаны результаты интегрального анализа потоков реакции в пламени предварительно перемешанной стехиометрической и богатой метано-воздушной смеси [Warnatz, 1984]. Ясно видно, что в зависимости от состава смеси пути реакции — совершенно разные, несмотря на то что химический механизм — один и тот же.

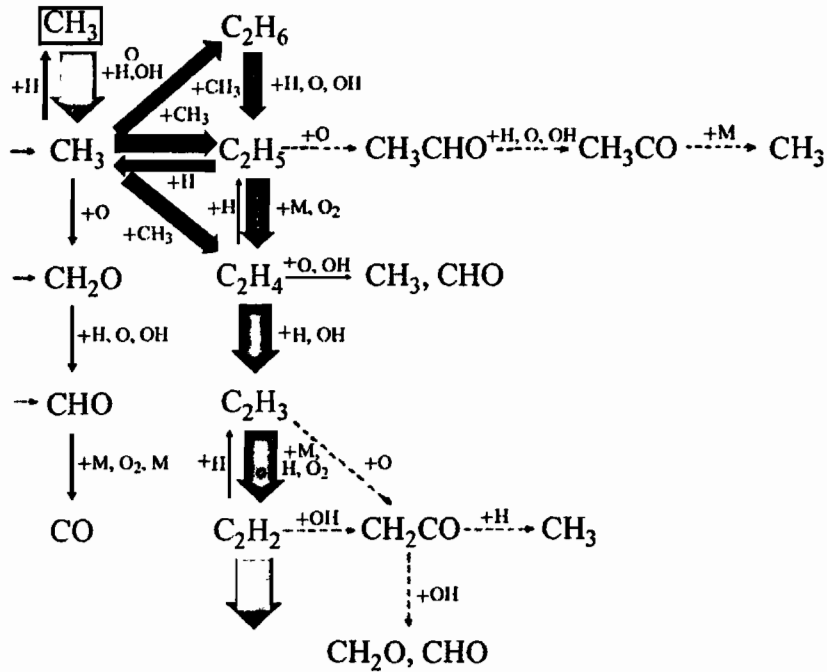
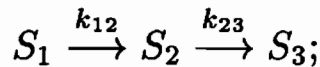


Рис. 7.9. Интегральный анализ потоков реакции для пламени предварительно перемешанной богатой смеси CH_4 -воздух при $p = 1$ бар и $T_u = 298$ К [Warnatz, 1984]; анализ для ацетилена опущен из-за его сложности и громоздкости

В пламени стехиометрической смеси метан окисляется главным образом непосредственно, в то время как в случае пламени богатой смеси образуются метильные радикалы, рекомбинирующие с образованием этана (C_2H_6), который затем окисляется. Таким образом, обнаруживается довольно неожиданный результат: для того чтобы иметь приемлемый механизм окисления метана, необходим дополнительный механизм окисления этана.

7.2.3. Анализ систем химических реакций на собственные значения. Снова рассмотрим простейшую последовательность реакций (7.1):



при этом скорости описываются уравнениями (7.2)–(7.4). Эти уравнения можно переписать в векторном виде. Тогда они примут вид

$$\begin{pmatrix} \frac{d[S_1]}{dt} \\ \frac{d[S_2]}{dt} \\ \frac{d[S_3]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{12} & 0 & 0 \\ k_{12} & -k_{23} & 0 \\ 0 & k_{23} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [S_1] \\ [S_2] \\ [S_3] \end{pmatrix}. \quad (7.20)$$

Если ввести в рассмотрение вектора \bar{Y} и \bar{Y}' и матрицу J :

$$\bar{Y} = \begin{pmatrix} [S_1] \\ [S_2] \\ [S_3] \end{pmatrix}, \quad \bar{Y}' = \begin{pmatrix} \frac{d[S_1]}{dt} \\ \frac{d[S_2]}{dt} \\ \frac{d[S_3]}{dt} \end{pmatrix}, \quad J = \begin{pmatrix} -k_{12} & 0 & 0 \\ k_{12} & -k_{23} & 0 \\ 0 & k_{23} & 0 \end{pmatrix},$$

то в результате получаем систему простых линейных дифференциальных уравнений:

$$\bar{Y}' = J\bar{Y}. \quad (7.21)$$

Теперь можно вычислить собственные значения и собственные векторы матрицы J . Они должны удовлетворять характеристическому (вековому) уравнению

$$J\bar{v}_i = \bar{v}_i\lambda_i, \quad \text{что эквивалентно} \quad JV = V\Lambda \quad (7.22)$$

(см. справочники по линейной алгебре; детали опущены в целях экономии места). Поскольку матрица J имеет размер 3×3 , то всего существует три собственных значения и три соответствующие собственные вектора:

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = -k_{23}, \quad \lambda_3 = -k_{12},$$

$$\bar{v}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \bar{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \bar{v}_3 = \begin{pmatrix} k_{12} - k_{23} \\ -k_{12} \\ k_{23} \end{pmatrix}.$$

Если построить матрицу V собственных векторов и матрицу Λ собственных значений:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & k_{12} - k_{23} \\ 0 & 1 & -k_{12} \\ 1 & -1 & k_{23} \end{pmatrix}$$

и

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_{23} & 0 \\ 0 & 0 & -k_{12} \end{pmatrix},$$

то прямой подстановкой легко получить, что характеристическое уравнение (7.22) удовлетворяется.

Умножая характеристическое уравнение справа на обратную матрицу V^{-1} для матрицы собственных векторов, приходим к возможности расщепления матрицы J :

$$J = V\Lambda V^{-1}, \quad (7.23)$$

где

$$V^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} & 1 & 0 \\ \frac{1}{k_{12} - k_{23}} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Подстановка в систему дифференциальных уравнений (7.21) дает простое уравнение:

$$\bar{Y}' = V\Lambda V^{-1}\bar{Y}, \quad (7.24)$$

и после умножения слева на обратную матрицу V^{-1} , получаем

$$V^{-1}\bar{Y}' = \Lambda V^{-1}\bar{Y}. \quad (7.25)$$

Ряды матрицы V^{-1} представляют собой собственные векторы \bar{v}_j^{-1} . Подстановка матрицы Λ и собственных векторов \bar{v}_j^{-1} дает следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} ([S_1] + [S_2] + [S_3]) &= 0, \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} [S_1] + [S_2] \right) &= -k_{23} \left(\frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} [S_1] + [S_2] \right), \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{k_{12} - k_{23}} [S_1] \right) &= -k_{23} \left(\frac{1}{k_{12} - k_{23}} [S_1] \right), \end{aligned} \quad (7.26)$$

которую необходимо рассмотреть теперь более детально. Сразу видно, что это система абсолютно несвязанных уравнений, т.е. все три дифференциальные уравнения можно решить независимо друг от друга. Эти три дифференциальные уравнения имеют вид

$$\frac{dy}{dt} = \text{const} \cdot y,$$

а решение принимает следующий вид:

$$y = y_0 \exp(\text{const} \cdot t).$$

Таким образом, получаем (аналитическое решение (7.5) в п. 7.1.1 было фактически получено этим путем)

$$[S_1] + [S_2] + [S_3] = ([S_1]_0 + [S_2]_0 + [S_3]_0) \exp(0), \quad (7.27)$$

$$\left(\frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} [S_1] + [S_2] \right) = \left(\frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} [S_1]_0 + [S_2]_0 \right) \exp(-k_{23}t), \quad (7.28)$$

$$[S_1] = [S_1]_0 \exp(-k_{23}t). \quad (7.29)$$

В соответствие с этим все кинетические процессы можно разделить на три группы с тремя различными масштабами характерных времен.

Первая группа процессов (которые соответствуют собственному значению $\lambda_1 = 0$) имеет масштаб характерных времен ∞ , и, таким образом, описывается константой. Такие постоянные во времени величины называются сохраняющимися. В данном случае это сумма всех концентраций в соотношении (7.27), что является следствием закона сохранения массы в химических реакциях.

Вторая группа процессов (соответствующая собственному значению $\lambda_2 = -k_{23}$) объединяет процессы с масштабом характерных времен $\tau_{23} = k_{23}^{-1}$. Они описывают изменение некоторой величины со временем. Соответствующий собственный вектор \bar{v}_2 дается следующим выражением:

$$\bar{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix};$$

можно видеть, что этот вектор отражает стехиометрические коэффициенты реакции $S_2 \rightarrow S_3$ ($0S_1 + 1S_2 - 1S_3 = 0$).

Третья группа процессов (соответствующая собственному значению $\lambda_3 = -k_{12}$) объединяет процессы с масштабом характерных времен $\tau_{12} = k_{12}^{-1}$. Соответствующий собственный вектор \bar{v}_3 отвечает линейной комбинации собственных векторов реакций $S_1 \rightarrow S_2$ и $S_2 \rightarrow S_3$.

Теперь рассмотрим случай, когда одна реакция гораздо быстрее, чем другие (вспоминая п. 7.1.1). Рассмотрим сначала случай $k_{12} \gg \gg k_{23}$. В этом случае третий процесс (с масштабом характерных времен $\tau_{12} = k_{12}^{-1}$) гораздо быстрее, чем второй. В течение весьма непродолжительного времени (экспоненциальный распад согласно (7.29)) концентрация $[S]_1$ компонента S_1 становится почти нулевой. Это значит, что частицы компонента S_1 очень быстро реагируют с частицами компонента S_2 , который затем реагирует с частицами компонента S_3 в относительно медленной последующей реакции.

Более интересен случай $k_{23} \gg k_{12}$. В этом случае экспоненциальный член в соотношении (7.28) стремится к нулю очень быстро. Таким образом, можно предположить, что вскоре после начала процесса

$$\left(\frac{k_{12}}{k_{12} - k_{23}} [S]_1 + [S]_2 \right) = 0. \quad (7.30)$$

Сравнивая с п. 7.1.1, можно увидеть, что соотношение (7.30) в точности соответствует квазистационарному приближению (7.6) для $k_{23} \gg k_{12}$. Таким образом, квазистационарные условия могут быть установлены не только в результате рассмотрения химического механизма реакций, но и при помощи простого анализа на собственные значения. Отрицательное собственное значение λ_i , величина которого максимальна, описывает скорость, с которой достигается частичное равновесие или квазистационарное состояние. Состояние частичного равновесия или квазистационарное состояние достигаются, если предположить, что скалярное произведение левого собственного вектора \bar{v}_j^{-1} и скоростей образования (правая часть соотношения (7.20)) равно нулю.

Разумеется, обычно система дифференциальных уравнений нелинейна, в общем случае она приобретает следующий вид:

$$\frac{dY_i}{dt} = f_i(Y_1, Y_2, \dots, Y_S), \quad i = 1, 2, \dots, S, \quad (7.31)$$

или в векторной форме:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{Y}). \quad (7.32)$$

Однако локальный анализ на собственные значения для определенных условий \mathbf{Y}_0 может быть выполнен, если аппроксимировать функцию \mathbf{F} в окрестности \mathbf{Y}_0 рядом Тейлора:

$$\begin{aligned} f_i(Y_{1,0} + dY_1, Y_{2,0} + dY_2 + \dots + Y_{S,0} + dY_S) = \\ = f_i(Y_{1,0}, Y_{2,0}, \dots, Y_{S,0}) + \sum_{j=1}^S \left(\frac{\partial f_i}{\partial Y_j} \right)_{Y_{k \neq j}} dY_j + \dots, \end{aligned}$$

или

$$\mathbf{F}(\mathbf{Y}_0 + d\mathbf{Y}) = \mathbf{F}(\mathbf{Y}_0) + J d\mathbf{Y} + \dots$$

при

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial Y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial Y_S} \\ \frac{\partial f_2}{\partial Y_1} & \frac{\partial f_2}{\partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial Y_S} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_S}{\partial Y_1} & \frac{\partial f_S}{\partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial f_S}{\partial Y_S} \end{pmatrix}.$$

Матрица J называется якобианом рассматриваемой системы. Такая линеаризация приводит к следующей системе линейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{Y}_0 + J(\mathbf{Y} - \mathbf{Y}_0)); \quad (7.33)$$

сравнение с (7.21) показывает, что собственные значения и собственные векторы якобиана позволяют получить информацию о характерных временных масштабах химической реакции и о компонентах, находящихся в квазистационарном состоянии, либо о реакциях, находящихся в состоянии частичного равновесия (см. [Lam, Goussis, 1989; Maas, Pope, 1992]).

7.3. Жесткость систем дифференциальных уравнений

Как уже отмечалось ранее, многие элементарные реакции процессов горения имеют сильно отличающиеся скорости (временные масштабы). Такое значительное отличие характерных времен реакций приводит к значительным трудностям при численном решении системы дифференциальных уравнений, описывающих химически реагирующие системы.

Собственные значения якобиана этих систем обыкновенных дифференциальных уравнений отражают характерные временные масштабы реакций. Отношение между максимальными и минимальными по абсолютной величине отрицательными собственными значениями якобиана можно использовать как меру жесткости системы (хотя математики и недовольны таким простым определением).

Жесткость системы дифференциальных уравнений характеризует максимальные различия в характерных временных масштабах реакций. Обычно при численном моделировании необходимо разрешить самые короткие характерные времена, даже если нас интересуют лишь медленные (и таким образом лимитирующие) процессы. В противном случае численное решение становится неустойчивым.

Этой проблеме неустойчивости решения можно избежать, если использовать так называемые неявные методы решения ([Hirschfelder,

1963]; см. § 8.2). Другая возможность избежать этой проблемы — устранение быстрых стадий при помощи разделения временных масштабов (см. следующий параграф) [Lam, Goussis, 1989; Maas, Pope, 1992, 1993].

7.4. Упрощение механизмов реакций

Основной проблемой при использовании детальных механизмов реакций является необходимость решения уравнения сохранения для каждого компонента (см. гл. 3). Поэтому желательно использовать упрощенные схемы химических реакций, которые описывают реагирующую систему при помощи небольшого числа компонентов. Это может быть сделано с применением сокращенных механизмов реакций, которые основаны на предположениях о квазистационарных состояниях и частичных равновесиях (обзор современных достижений можно найти в работе [Smooke, 1991]). Однако такие сокращенные механизмы обычно работают только в определенных условиях, т.е. они обеспечивают надежные результаты только для определенных интервалов температуры и состава смеси. Сокращенный механизм подобного рода, обеспечивающий хорошие результаты при моделировании пламен предварительно не перемешанной смеси, вероятнее всего будет давать неудовлетворительные результаты при моделировании пламен предварительно перемешанной смеси того же топлива.

Химическая реакция соответствует движению реагентов вдоль траектории в $(2 + n_S)$ -размерном фазовом пространстве состояний, в котором находятся также энтальпия, давление и массовые доли n_S компонентов. Стартуя с различных начальных условий, реагирующая система развивается, пока не достигнет точки равновесия. При этом химическое равновесие зависит только от энтальпии h , давления p и массовых долей элементов Z_i (см. гл. 4).

Характерные времена различных процессов могут охватывать интервал в несколько порядков (рис. 7.10). Обычно химические реакции охватывают интервал времен от 10^{-10} с до 1 с и более. С другой стороны, характерные времена таких физических процессов, как молекулярный перенос, охватывают гораздо меньший интервал. Быстрые химические процессы соответствуют процессам, находящимся в равновесии, например, реакциям в частичном равновесии и компонентам в квазистационарном состоянии, поэтому их можно выделить из системы уравнений (см. § 7.1 с очень простыми примерами).

На рис. 7.11 построены некоторые пути реакции для стехиометрической смеси CH_4 -воздух, спроектированные на плоскость H_2O - CO_2 . Точка химического равновесия обозначена кружком. Для реалистических путей реакции обычно требуется некоторое время для того, чтобы достичь состояния химического равновесия, с характерным масштабом времен, равным по порядку величины масштабам времен

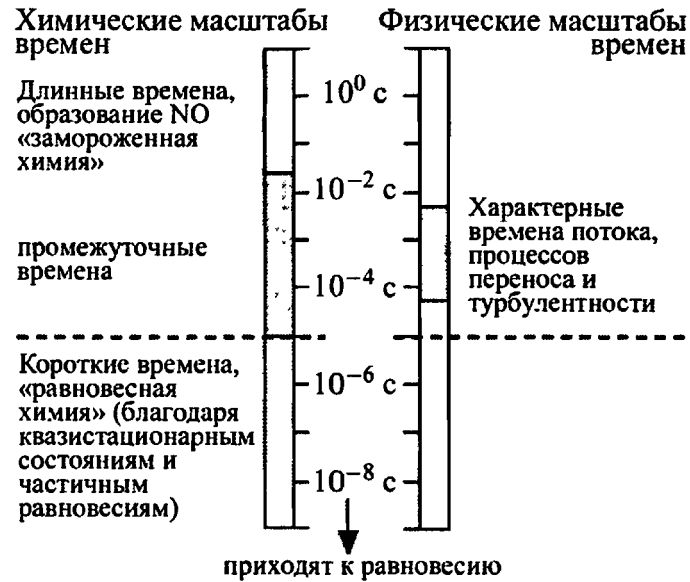


Рис. 7.10. Классификация характерных масштабов времен в химически реагирующем потоке

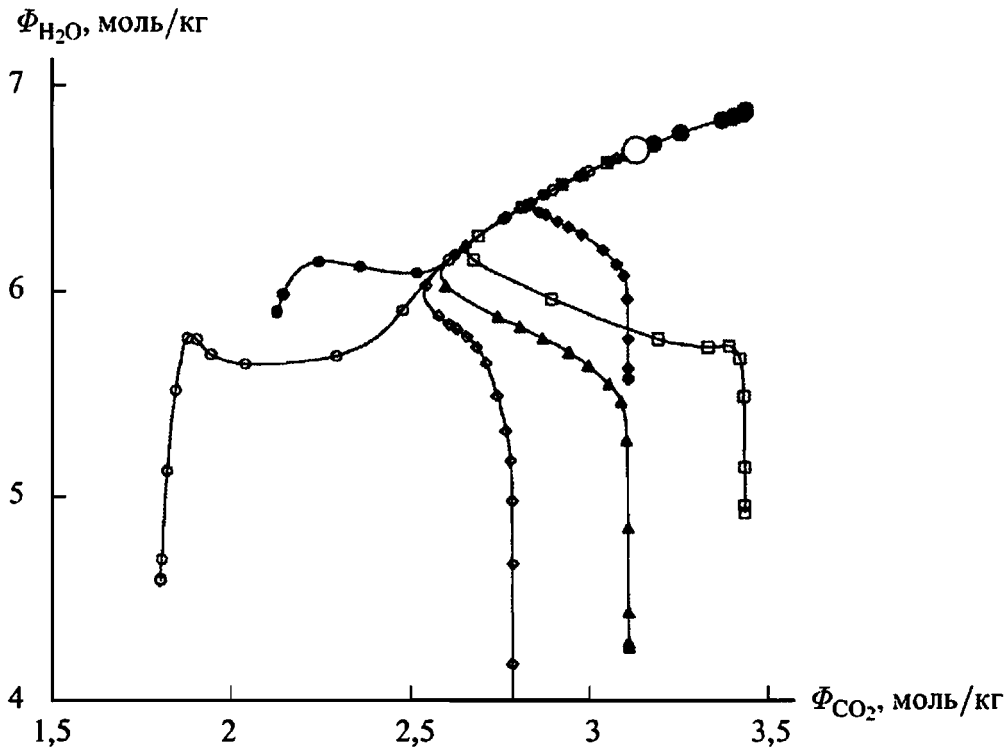


Рис. 7.11. Пути химических реакций при окислении метана; кружок обозначает химическое равновесие; проекция на плоскость $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Riedel et al., 1994]; $\Phi_i = w_i/M_i$

физических процессов. Поэтому в данном случае химические и физические процессы связаны друг с другом. Для примера, показанного на рис. 7.11, время достижения химического равновесия составляет около 5 мс. Это хорошо видно на рис. 7.12, показывающем состояние системы спустя 5 мс (т.е. первые 5 мс просто были опущены), которое очень близко к равновесному состоянию. Таким образом, если интересоваться только процессами, которые длятся более 5 мс, то система достаточно хорошо описывается просто одной точкой химического

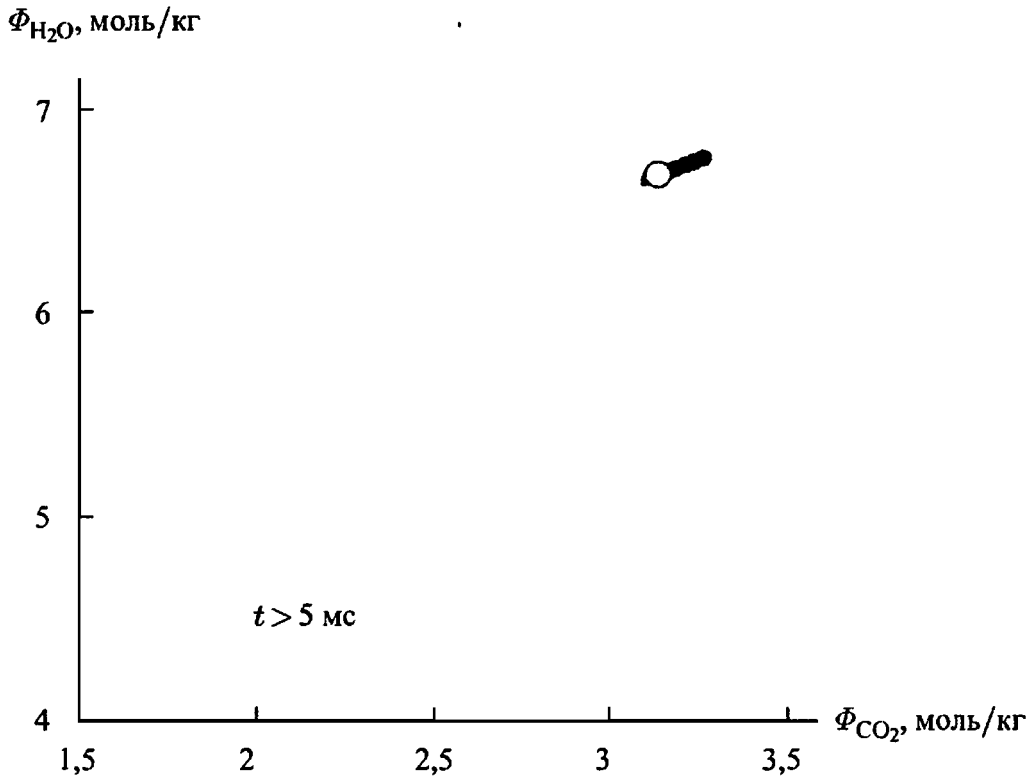


Рис. 7.12. Пути химических реакций для процесса окисления метана после первых 5 мс реакции; кружок обозначает химическое равновесие; проекция на плоскость $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ [Riedel et al., 1994]; $\Phi_i = w_i/M_i$

равновесия. В этом случае всей химической кинетикой пренебрегают, что соответствует часто используемому приближению «горение непосредственно при смешивании».

Однако это довольно грубое приближение для большинства приложений, поскольку физические процессы сами по себе обычно происходят за характерные времена порядка нескольких миллисекунд, а химические процессы непосредственно связаны с процессами молекулярного переноса. Следующим уровнем аппроксимации явилось бы предположение, что только химические процессы быстрее 50 мкс находятся в равновесии. Это соответствует тому, что мы пренебрегаем первыми 50 мкс на пути реакции, изображенном на рис. 7.11; последнее показано на рис. 7.13.

Вместо того чтобы учитывать все химические процессы, рассматриваются только медленные (и, таким образом, лимитирующие) стадии (медленнее 50 мкс). Получающаяся картина представляет собой простую линию в пространстве состояний вместо сложных траекторий, показанных на рис. 7.11. Эта линия соответствует одномерному множеству в пространстве состояний. Все процессы медленнее 50 мкс описываются как движение вдоль указанной линии, и кинетика химически реагирующей системы ограничивается кинетикой на этом одномерном множестве, т.е. необходима только одна переменная, отражающая развитие реакции, которая и описывает движение вдоль этой линии.

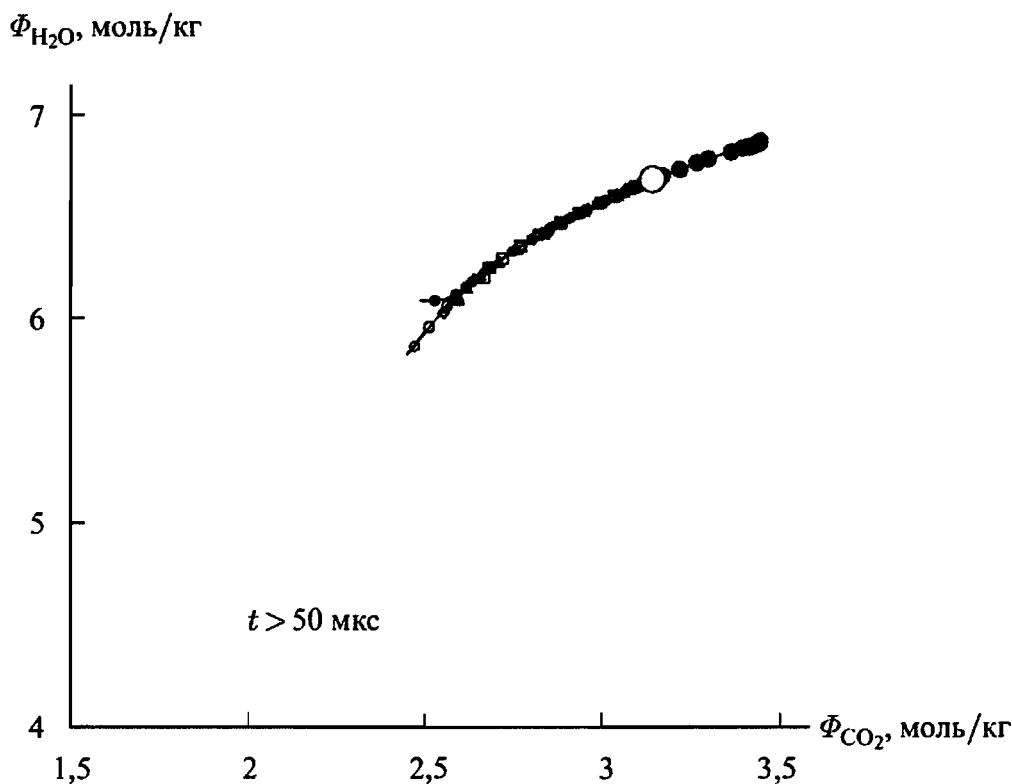


Рис. 7.13. Пути химических реакций для процесса окисления метана в случае, когда первые 50 мкс процесса пропущены; кружок обозначает состояние химического равновесия; проекция на плоскость $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ [Riedel et al., 1994]); $\Phi_i = w_i/M_i$

Основываясь на анализе на собственные векторы (см. предыдущий параграф), можно вычислить одномерное множество в пространстве состояний, если известен механизм реакций. Такое вычисленное одномерное множество представлено на рис. 7.14, который почти такой же, как и рис. 7.11. Однако если интересоваться процессами, которые даже быстрее, чем 50 мкс, в пространстве состояний можно получить плоскость, соответствующую двумерному множеству и так далее. Таким образом, в соответствии с рассматриваемыми характерными временами существует m -размерное множество, которое аппроксимирует систему, и ее динамика может быть сведена к динамике этого множества.

Процедура упрощения основана на локальном анализе собственных векторов якобиана системы (см. предыдущий параграф). Собственные значения характеризуют характерные времена процессов, а собственные векторы описывают характерные направления химических реакций в пространстве состояний, которые связаны с этими характерными временами. Обычно существует значительное количество отрицательных собственных значений, больших по абсолютной величине. Эти большие отрицательные собственные значения соответствуют быстрым процессам релаксации и процессам, находящимся в частичном равновесии, а также процессам, в которых компоненты находятся в квазистационарном состоянии. Конечно, эти собственные

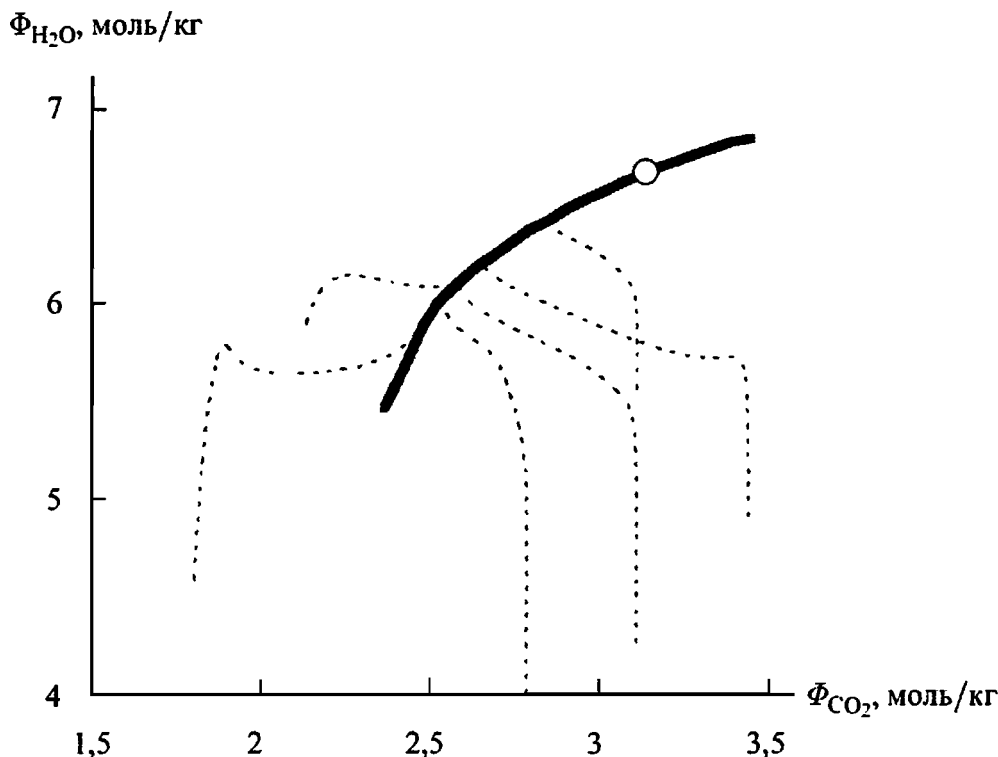


Рис. 7.14. Сплошная линия — одномерное множество для процесса стехиометрического окисления метана (CH_4), пунктир — пути реакции, кружок — точка химического равновесия; проекция на плоскость $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ [Riedel et al., 1994]; $\Phi_i = w_i/M_i$

значения зависят от режима, т.е. они определены локально и могут меняться от точки к точке в пространстве состояний.

Притягивающее множество (т.е. линия на рис. 7.14) состоит из точек в пространстве состояний, в которых быстрые процессы находятся в локальном равновесии. Это значит, что притягивающее множество низкой размерности может состоять из точек, в которых скорость в направлении собственных векторов \mathbf{n}_f , соответствующих максимальным по величине отрицательным собственным значениям n_f , стремится к нулю. Таким образом, определяется множество низкой размерности в пространстве состояний; оно может быть рассчитано численно (детали можно найти в работах [Maas, Pore, 1992, 1993; Riedel et al., 1994]).

Очень простой пример множества низкой размерности может быть получен для простейшей последовательности реакций $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$, рассмотренной ранее, в случае, если вторая реакция — относительно быстрая (см. п. 7.2.3). Квазистационарное состояние достигается очень быстро за время порядка k_{23}^{-1} (см. рисунки 7.1 и 7.2) и описывается соотношением (7.30):

$$[S]_2 = \frac{k_{12}}{k_{23} - k_{12}} [S]_1$$

в пространстве состояний. В то же время это уравнение является уравнением множества низкой размерности, которое при $t \rightarrow \infty$ приводит

к равенству

$$[S_1] = [S_2] = 0$$

благодаря полному превращению в конечный продукт S_3 .

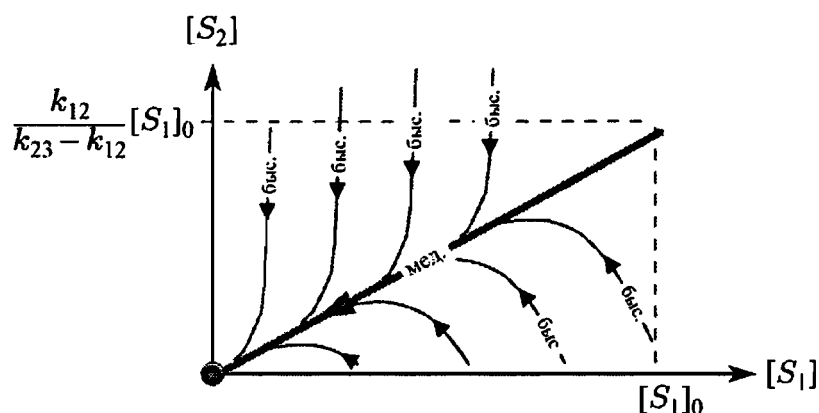


Рис. 7.15. Пути реакции в пространстве состояний и множество низкой размерности для механизма реакций $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$

Теперь осталось использовать результаты процедуры редукции механизма реакций в расчетах ламинарных и турбулентных пламен. Очевидно, что всегда существует связь между химической кинетикой и физическими процессами, такими как диффузия или турбулентный перенос.

В концепции собственного множества низкой размерности физические процессы возмущают химические процессы, т.е. они пытаются вытолкнуть систему из множества. Быстрые химические процессы, однако, возвращают систему снова на это множество при условии, что характерные времена физических возмущений больше, чем характерные времена релаксационных процессов (т.е. характерные времена быстрых химических процессов отличаются от характерных времен других процессов).

Подобное поведение иллюстрируется на рис. 7.16. Физическое возмущение $\bar{\Pi}$ старается вытолкнуть систему из множества. Это возмущение можно разделить на две составляющие: возмущение $\bar{\Pi}_f$, которое быстро возвращает систему на множество, и $\bar{\Pi}_s$, которое ведет к результирующему возмущению вдоль множества. В вычислениях ламинарных и турбулентных пламен такое поведение необходимо учитывать, проецируя уравнения сохранения компонентов на это множество. Детали данной процедуры можно найти в работе [Maas, Pore, 1993].

Численное моделирование ламинарных пламен с использованием детальных и редуцированных механизмов реакций дает возможность их прямого сравнения и предоставляет полезную информацию о качестве редуцированных кинетических схем. В качестве примера на рис. 7.17 показана структура плоского ламинарного пламени предварительно перемешанной метано-воздушной смеси. Детальный кинетический механизм для этого пламени включает 288 элементарных

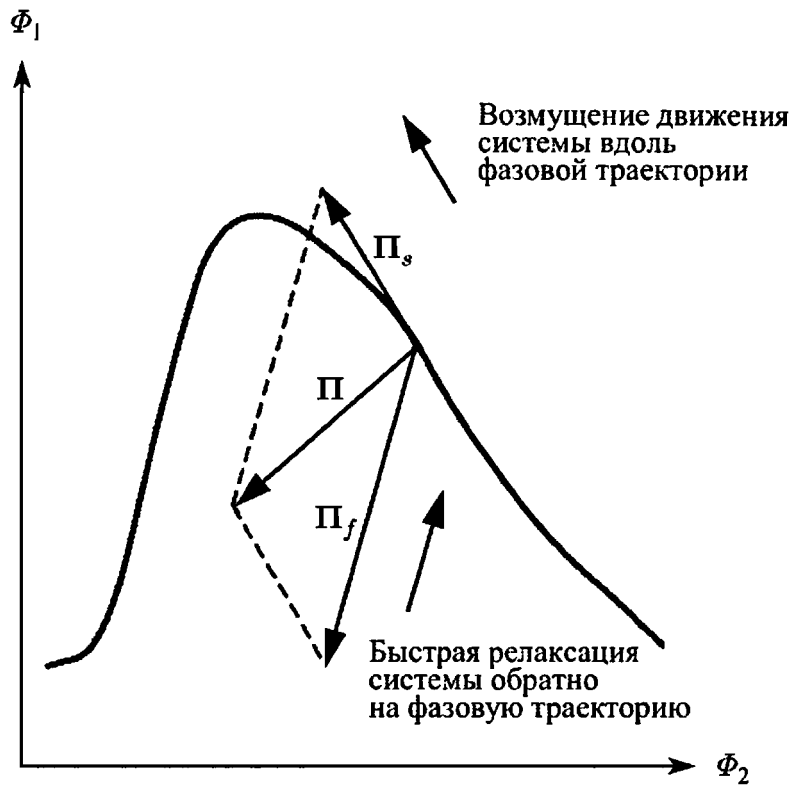


Рис. 7.16. Иллюстрация связи химической кинетики с молекулярным переносом

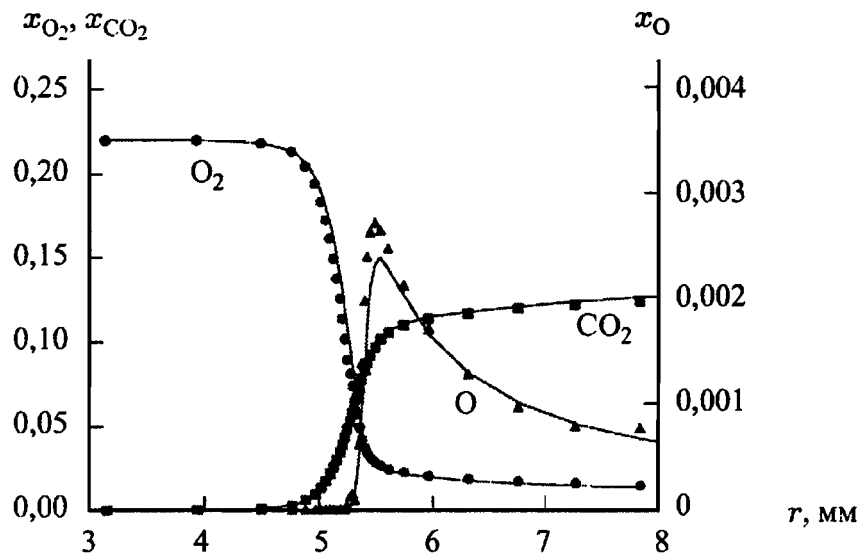


Рис. 7.17. Структура плоского свободного пламени предварительно перемешанной стехиометрической метано-кислородной смеси ($p = 1$ бар, $T_u = 300$ К); кривые линии представляют массовые доли, полученные с использованием детального механизма реакций, а символы — результаты, полученные с использованием редуцированного механизма, включающего 3 переменные развития реакций [Schmidt, 1996]

реакций между 34 компонентами, в то время как редуцированный механизм использует всего 3 переменных, указывающие направление реакций. Нетрудно видеть, что несмотря на высокую степень упрощения можно получить достаточно точные результаты.

7.5. Радикально-цепные реакции

Именно радикально-цепные реакции лежат в основе процессов горения. Общие закономерности механизмов таких реакций будут рассмотрены на примере водородно-кислородной системы. В табл. 7.2 представлены реакции, наиболее важные для этой системы.

Т а б л и ц а 7.2

Самые важные реакции для воспламенения водородно-кислородной смеси

(0)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}\bullet$	зарождение цепи (скорость I)
(1)	$\text{OH}\bullet + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}\bullet$	распространение цепи
(2)	$\text{H}\bullet + \text{O}_2 = \text{OH}\bullet + \text{O}$	разветвление цепи
(3)	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH}\bullet + \text{H}\bullet$	разветвление цепи
(4)	$\text{H}\bullet = 1/2 \text{H}_2$	гибель цепи (гетерогенная)
(5)	$\text{H}\bullet + \text{O}_2 + M = \text{HO}_2 + M$	гибель цепи (гомогенная)
(1+1+2+3)	$3\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	

Механизм включает стадии инициации цепи, в которых образуются химически активные частицы (радикалы, обозначаемые точкой) из стабильных компонентов (реакция (0)); стадии распространения цепи, в которых реакционные промежуточные частицы реагируют со стабильными компонентами с образованием новых активных частиц (реакция (1)); стадий разветвления цепи, в которых активные частицы реагируют со стабильными компонентами с образованием двух активных частиц (реакции (2) и (3)); стадий гибели цепи, в которых активные частицы реагируют со стабильными компонентами (с поверхностью реакционного сосуда — реакция (4) или в газовой фазе — реакция (5)). Если сложить стадии развития (распространения) цепи и стадии разветвления цепи (1 + 1 + 2 + 3), то можно видеть, что в этом механизме радикалы образуются из реагентов. В соответствие со схемой реакций, представленной в табл. 7.2, можно получить следующие три кинетические уравнения для скоростей образования активных частиц H , OH и O :

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{OH}] + k_3[\text{H}_2][\text{O}] - k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][M],$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] - k_1[\text{OH}][\text{H}_2] + I,$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_3[\text{O}][\text{H}_2].$$

Эти активные частицы являются переносчиками цепи (где I — скорость инициации цепи). Скорость образования свободных валентно-

стей ($\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}\cdot$) получается путем суммирования этих трех уравнений, причем атомы кислорода должны учитываться дважды (две свободных валентности на один атом кислорода):

$$\frac{d([\text{H}] + [\text{OH}] + 2[\text{O}])}{dt} = I + (2k_2[\text{O}_2] - k_4 - k_5[\text{O}_2][\text{M}])[\text{H}]. \quad (7.34)$$

Если в качестве грубой аппроксимации концентрацию атомов водорода $[\text{H}]$ заменить концентрацией $[n]$ свободных валентностей [Номанн, 1975], то получим

$$\frac{d[n]}{dt} = I + (2k_2[\text{O}_2] - k_4 - k_5[\text{O}_2][\text{M}])[n]. \quad (7.35)$$

Это дифференциальное уравнение можно достаточно легко проинтегрировать. Для начального условия $[n]_{t=0} = 0$ результат будет следующим:

$$[n] = I \cdot t \quad \text{при} \quad g = f, \quad (7.36)$$

$$[n] = \frac{I}{g - f} (1 - \exp[(f - g)t]) \quad \text{при} \quad g \neq f, \quad (7.37)$$

где

$$f = 2k_2[\text{O}_2] \quad \text{и} \quad g = k_4 + k_5[\text{O}_2][\text{M}]$$

были введены для удобства. Получаются три различные случая, схематически показанные на рис. 7.18.

Для $g > f$ экспоненциальный член стремится к нулю с ростом времени реакции. Для частиц-переносчиков цепи получается независимое от времени стационарное решение, и взрывного развития процесса не происходит:

$$[n] = \frac{I}{g - f}. \quad (7.38)$$

Для предельного случая $g = f$ получается линейный рост концентрации $[n]$ частиц-переносчиков цепи со временем. В случае $g < f$ уже через короткое время единицей можно пренебречь по сравнению с экспоненциальным членом; в результате получается экспоненциальный рост концентрации радикалов, т.е. процесс приобретает характер взрыва:

$$[n] = \frac{I}{f - g} (1 - \exp[(f - g)t]). \quad (7.39)$$

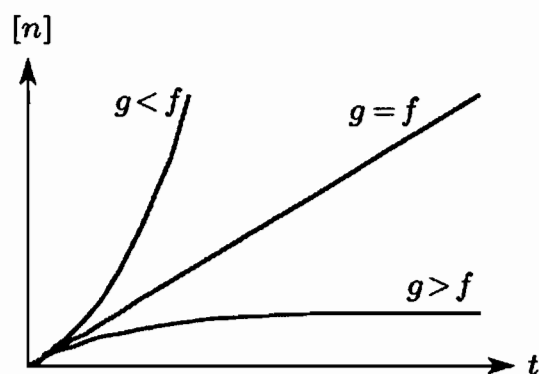
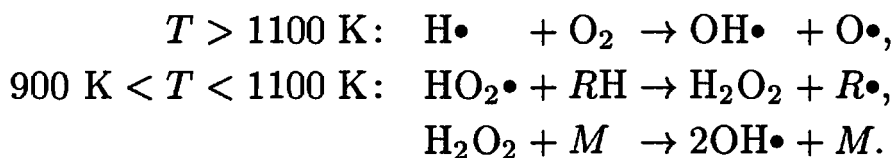


Рис. 7.18. Схематическая иллюстрация поведения во времени носителей цепи

Это простое описание показывает, что стадии разветвления цепи наиболее важны в процессах горения, и особенно, в процессах воспламенения. Например, типичными реакциями разветвления цепи при окислении углеводородов при атмосферном давлении являются сле-

дующие (активные частицы обозначены точкой •):



Для $T > 1100 \text{ K}$ эти механизмы разветвления цепи достаточно просты и относительно независимы от природы топлива. При температурах ниже 1100 K они становятся гораздо более сложными и зависящими от природы топлива (см. гл. 16).

7.6. Задачи

Задача 7.1. Термический распад этана происходит через реакцию инициации $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$. Она описывается при помощи следующего механизма реакций: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6^*$ (1); $\text{C}_2\text{H}_6^* \rightarrow 2\text{CH}_3$ (2). Для реакции образования возбужденной молекулы C_2H_6^* (реакция (1)) обратная реакция также должна быть рассмотрена; для реакции диссоциации C_2H_6^* (реакция (2)) обратной реакцией можно пренебречь.

а) Сформулировать условия квазистационарности по концентрации C_2H_6^* и определить концентрацию C_2H_6^* как функцию концентрации C_2H_6 .

б) Определить скорость образования CH_3 как функцию концентрации C_2H_6 . Считать, что условие квазистационарности по концентрации C_2H_6^* выполнено. Показать, что скорость образования CH_3 подчиняется закону второго порядка по концентрации для низких концентраций C_2H_6 и закону первого порядка для высоких концентраций.

в) Как показывает эксперимент, при определенных условиях скорость образования CH_3 подчиняется закону первого порядка по концентрации, а константа скорости равна $k_{\text{CH}_3} = 5,24 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Вычислить константу скорости k_2 для диссоциации возбужденных молекул C_2H_6^* . (Считать, что константа равновесия реакции (1) равна $K_{\text{рав},1} = 1,1 \cdot 10^{-4}$.)

ЛАМИНАРНЫЕ ПЛАМЕНА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕЩАННОЙ СМЕСИ

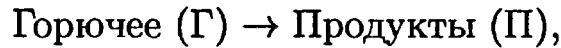
Измерения скорости распространения ламинарного пламени и экспериментальные измерения профилей концентрации и температуры во фронте ламинарного пламени рассматривались в гл. 2. При численном моделировании процессов горения одной из главных задач является построение модели, которая описывала бы экспериментально наблюдаемые профили концентраций и температуры и позволяла бы предсказывать поведение системы в условиях, для которых нет экспериментальных измерений. В гл. 3 была введена простая модель, состоящая из системы дифференциальных уравнений в частных производных, полученных из законов сохранения массы, энтальпии и масс отдельных компонентов. Члены, описывающие в этих уравнениях термодинамические характеристики, обсуждались в гл. 4. Члены, связанные со свойствами переноса рассматривались в гл. 5. Источники и стоки различных компонентов и энергии в рассматриваемых уравнениях связаны с химическими реакциями; они обсуждались в главах 6 и 7. Теперь построение модели практически закончено и необходимо только решить систему дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими граничными условиями.

Если пренебречь несколькими членами в уравнениях, то возможны аналитические решения, которые весьма информативны. Примеры этого представлены в гл. 3. В общем случае полная система уравнений не была решена до появления мощных компьютеров (около 1960). Как только начали появляться численные решения, стало очевидно, что данную систему уравнений лучше переформулировать в более удобной для численного решения форме и уже для нее строить алгоритмы численного решения задачи на мощных компьютерах. Основным содержанием гл. 8 является решение уравнений рассматриваемой системы.

8.1. Анализ распространения пламени Зельдовича

Уравнения сохранения (3.11) и (3.12) образуют систему дифференциальных уравнений, которая обычно решается численными методами. Однако можно получить ценную информацию и из аналитических решений, которые можно построить лишь после более или менее оправданного исключения ряда членов из полной системы уравнений сохранения. Модель теплового распространения пламени Зельдови-

ча и Франк-Каменецкого (1938) является таким примером. Авторы предположили, что решение не зависит от времени, т.е. является квазистационарным. Далее они сделали смелое предположение, что вся химическая кинетика может быть описана всего лишь единственной глобальной реакцией:



со скоростью реакции первого порядка

$$r = -\rho w_F k = -\rho w_F A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Затем предполагается, что коэффициент теплопроводности λ , удельная теплопроводность c_p и произведение плотности среды и коэффициента диффузии (ρD) постоянны, т.е. не зависят от пространственной координаты. Кроме того, член $\sum j_j c_{p,j}$, который описывает изменение температуры за счет различных скоростей диффузии компонентов, обладающих различными удельными теплоемкостями, предполагается пренебрежимо малым. Если все эти упрощения применить к уравнениям (3.11), (3.12), то получается система простых дифференциальных уравнений для переменных w_F и T :

$$D \frac{\partial^2 w_F}{\partial z^2} - v \frac{\partial w_F}{\partial z} - w_F A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0, \quad (8.1)$$

$$\frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v \frac{\partial T}{\partial z} + w_F \frac{h_P - h_F}{c_p} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0. \quad (8.2)$$

Учитывая экспериментальные данные, разумно предположить, что массовый коэффициент диффузии D и коэффициент температуропроводности $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ приблизительно равны. Поэтому так называемое число Льюиса $Le = \frac{D}{\alpha} = \frac{D \rho c_p}{\lambda}$ приблизительно равно единице. Это простое предположение дает большое преимущество — теперь уравнения (8.1) и (8.2) подобны. После замены энтальпии на температуру (T_b — температура сгоревших газов) при помощи соотношения

$$\delta = T_b - T = \frac{h_P - h_F}{c_p} w_F \quad (8.3)$$

получаются аналогичные уравнения для массовой доли топлива и для температуры (т.е. уравнения сохранения массы и энергии идентичны):

$$\alpha \frac{d^2 \delta}{dz^2} - v \frac{d\delta}{dz} - \delta A \exp\left[-\frac{E}{R(T_b - \delta)}\right] = 0. \quad (8.4)$$

Решение такого уравнения очень сложно и возможно только для определенных областей пламени, в которых некоторыми членами можно пренебречь. Для решения необходимо разложить экспоненциальный член в ряд для больших значений энергии активации E . Тем не менее

легко можно показать, что решение существует, если v имеет собственное значение (называемое скоростью распространения пламени):

$$v_{\text{лам}} = \sqrt{\frac{\alpha}{\tau}}, \quad (8.5)$$

где $\tau = \frac{1}{k} = \left[A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right]^{-1}$ — характерное время реакции при температуре $T < T_b$, которое должно быть задано. Согласно рассматриваемой модели скорость распространения ламинарного пламени $v_{\text{лам}}$ зависит от коэффициента температуропроводности α (в этой модели распространения массы и энергии одинаковы) и от характерного времени реакции τ . Анализ Зельдовича показывает, что распространение пламени обусловлено процессами диффузии и что необходимые градиенты поддерживаются химической реакцией. В этом заключается преимущество аналитических решений. К сожалению, аналитические решения можно получить очень редко.

8.2. Численное решение уравнений сохранения

Рассмотрим теперь детали численного решения уравнений сохранения. Без потери общности можно вернуться к математической модели одномерного ламинарного пламени, развитой в гл. 3. Эти уравнения сохранения имеют общий вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \underbrace{A \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}}_{\text{диффузия}} + \underbrace{B \frac{\partial f}{\partial z}}_{\text{конвекция}} + \underbrace{C}_{\text{реакция}}, \quad (8.6)$$

где f — зависимая переменная (например, массовая доля w_i или температура T). Время t и пространственная координата z являются независимыми переменными. Численное решение можно найти, аппроксимируя непрерывное уравнение (8.6) дискретным. Это значит, что решение системы уравнений будет получаться только для дискретных точек в реагирующей системе. Производные при этом заменяются конечными разностями, как будет показано ниже.

8.2.1. Дискретизация по пространству. Для профилей зависимой переменной f (например, массовых долей w_i , температуры T , скорости v) как функции независимой пространственной переменной z можно получить простую пространственную дискретизацию [Marsal, 1976], описывая функцию $z, t \rightarrow f(z, t)$ только ее значениями в определенных узловых точках сетки l ($l = 1, 2, \dots, L$), где L обозначает полное число узловых точек (рис. 8.1). Например, $f_l(t) = f(z_l, t)$ обозначает величину f в узловой точке l для времени t .

В точке z_l нам необходимы первая и вторая производные $\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_l$ и $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_l$. Эти производные аппроксимируются с использованием

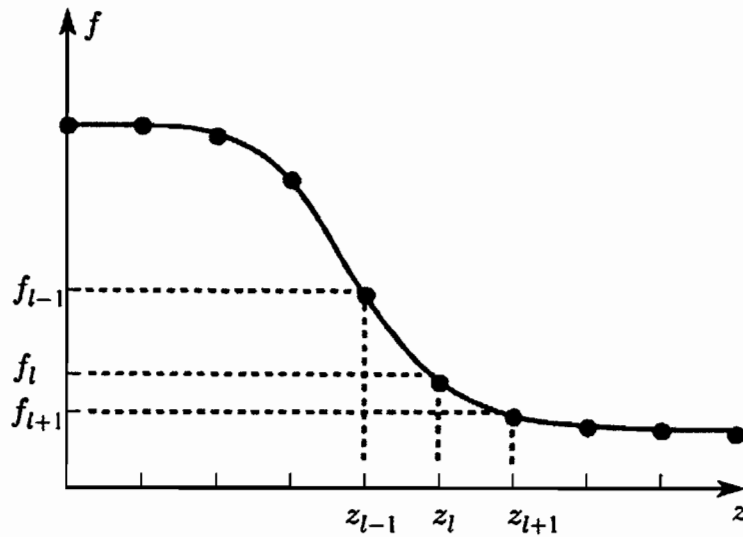
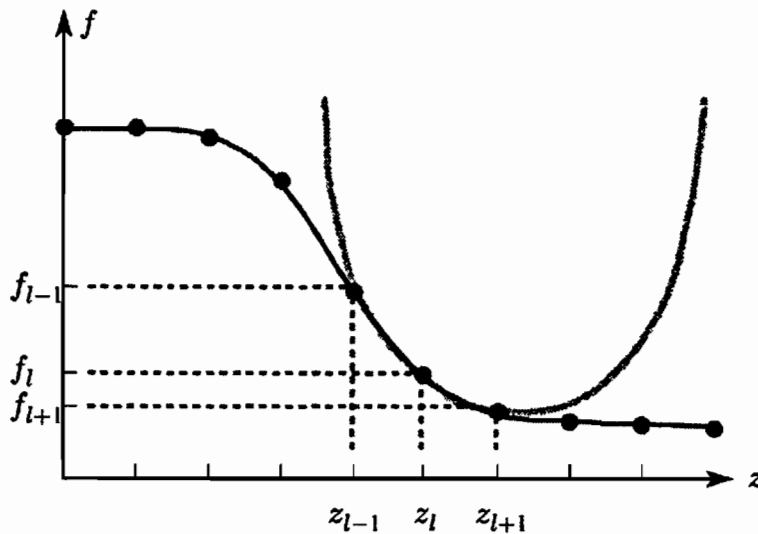


Рис. 8.1. Схематическая иллюстрация пространственной дискретизации

Рис. 8.2. Параболическая аппроксимация функции частью параболы; разность Δz не обязательно должна быть постоянной

соответствующих производных от интерполирующей параболы, т.е. определяются в точках z_{l-1} , z_l и z_{l+1} (рис. 8.2). (Путем разложения в ряд Тейлора функции f в окрестности точки z_l можно показать, что такая параболическая аппроксимация для первой производной обладает вторым порядком точности, а для второй производной — первым порядком точности; см., например, [Marsal, 1976].) Для того, чтобы парабола $f = az^2 + bz + c$ совпадала с аппроксимируемой функцией в трех точках, необходимо решить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} f_{l+1} &= a_1 z_{l+1}^2 + b_1 z_{l+1} + c_1, \\ f_l &= a_1 z_l^2 + b_1 z_l + c_1, \\ f_{l-1} &= a_1 z_{l-1}^2 + b_1 z_{l-1} + c_1. \end{aligned}$$

Это система линейных уравнений для нахождения a_1 , b_1 и c_1 . (Начальные значения f должны быть заданы; см. п. 8.2.2.)

Вводя новые переменные:

$$\Delta z_l = z_{l+1} - z_l \quad \text{и} \quad \alpha_l = \frac{\Delta z_l}{\Delta z_{l-1}} = \frac{z_{l+1} - z_l}{z_l - z_{l-1}},$$

получаем

$$a_l = \frac{f_{l+1} - (1 + \alpha_l)f_l + \alpha_l f_{l-1}}{(\Delta z_l)^2(1 + 1/\alpha_l)}, \quad b_l = \alpha_l \frac{f_l - f_{l-1} - \alpha_l \frac{\Delta z_l}{\alpha_l} (z_l + z_{l-1})}{\Delta z_l}.$$

Для первой производной $\left(\frac{\partial f}{\partial z} = 2az + b\right)$ и для второй производной $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 2a\right)$ получаем следующие выражения:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_l = \frac{(1/\alpha_l)f_{l+1} + (\alpha_l - 1/\alpha_l)f_l - \alpha_l f_{l-1}}{(1 + 1/\alpha_l)\Delta z_l} \quad (8.7a)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_l = 2 \frac{f_{l+1} - (1 + \alpha_l)f_l + \alpha_l f_{l-1}}{(1 + 1/\alpha_l)(\Delta z_l)^2}, \quad (8.8a)$$

или (после ряда простых преобразований)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_l = \frac{\Delta z_{l-1}(f_{l+1} - f_l)/\Delta z_l + \Delta z_l(f_l - f_{l-1})/\Delta z_{l-1}}{\Delta z_l - \Delta z_{l-1}}, \quad (8.7b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_l = \frac{(f_{l+1} - f_l)/\Delta z_l - (f_l - f_{l-1})/\Delta z_{l-1}}{1/2(\Delta z_l - \Delta z_{l-1})}. \quad (8.8b)$$

Эти уравнения показывают, что при такой аппроксимации производные представляют собой средние первого и второго порядков относительно разности Δz_l соответственно.

Для равномерных сеток ($\Delta z_l = \Delta z_{l-1}$ или $\alpha_l = 1$, соответственно, для всех l), выражения (8.7) и (8.8) сводятся к хорошо известным формулам для аппроксимации центральными разностями (см., например, [Forsythe, Wasow, 1969]). В последующих примерах будет предполагаться равномерная сетка (обобщение на случай неравномерной сетки можно сделать без особых трудностей):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_l = \frac{f_{l+1} - f_l}{2\Delta z}, \quad (8.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_l = \frac{f_{l+1} - 2f_l + f_{l-1}}{(\Delta z)^2}. \quad (8.10)$$

8.2.2. Начальные условия, граничные условия и стационарное решение. Рассмотрим уравнение сохранения энергии для случая, когда скорость потока равна нулю и химические реакции отсутствуют:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (8.11)$$

Оно известно как уравнение теплопроводности Фурье. Это задача с начальными условиями относительно времени t . Начальный профиль температуры $T = T(z)$ должен быть задан при $t = t_0$ для того, чтобы начать численное решение (см. рис. 8.3). Кроме того, это и *краевая задача* относительно переменной z , поскольку распределение $T(z)$ должно быть задано на границе для любого времени t , т.е. $T_A = T(z_A)$ и $T_E = T(z_E)$ [Forsythe, Wasow, 1969].

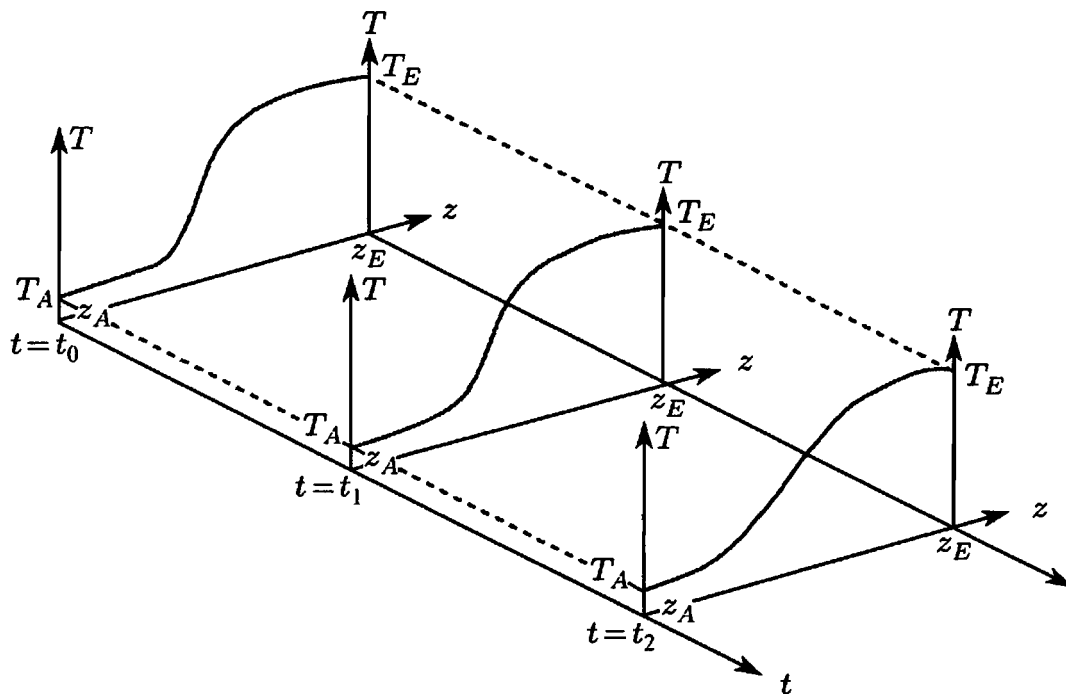


Рис. 8.3. Поведение во времени профиля температуры в соответствии с уравнением теплопроводности

Дифференциальное уравнение (8.11) описывает поведение во времени профиля температуры $T = T(z)$. Для достаточно больших времен t получается стационарное (т.е. независимое от времени) решение. Профиль температуры больше не изменяется со временем. Для уравнения Фурье получается линейный профиль температуры, так как временное изменение и, следовательно, кривизна (вторая пространственная производная) профиля температуры должны исчезать в соответствии с уравнением (8.11).

Аналогично для численного моделирования плоских ламинарных пламен предварительно перемешанной смеси необходимо задание начальных значений для всех пространственных точек, которые могут быть заняты пламенем, и двух граничных условий (две константы интегрирования для второй пространственной производной).

8.2.3. Явные методы решения. В принципе, существуют два метода численного решения рассматриваемой системы уравнений. Один из них — явный метод решения, обсуждаемый в данном пункте, а другой — неявный метод решения, который будет рассматриваться в следующем пункте.

Рассмотрим простой, но информативный пример: $\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial z}$. (Для уравнений сохранения вторые производные приводят к более сложным формулам.)

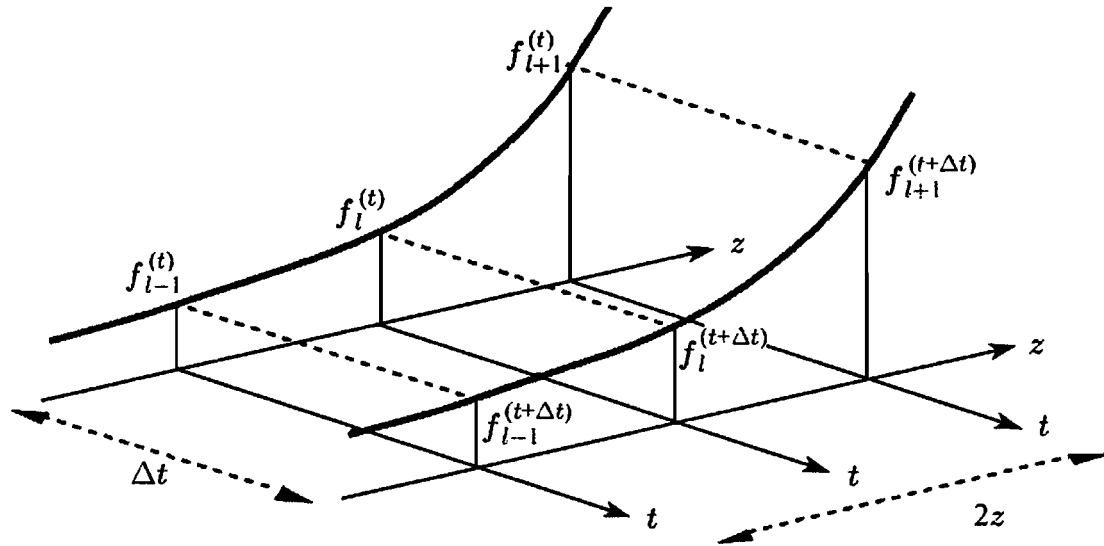


Рис. 8.4. Численное решение дифференциального уравнения $\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial z}$

Для аппроксимации производных по времени используется линейная аппроксимация первого порядка, а для аппроксимации пространственных производных — параболическая аппроксимация второго порядка. Получаем разностное уравнение (см. рис. 8.4 и п. 8.2.1)

$$\frac{f_l^{(t+\Delta t)} - f_l^t}{\Delta t} = \frac{f_{l+1}^{(t)} - f_{l-1}^{(t)}}{2\Delta z}. \quad (8.12)$$

Решая уравнение относительно $f_l^{(t+\Delta t)}$, получаем явное решение:

$$f_l^{(t+\Delta t)} = f_l^{(t)} + \Delta t \frac{f_{l+1}^{(t)} - f_{l-1}^{(t)}}{2\Delta z}. \quad (8.13)$$

Таким образом, явное решение можно рассматривать как «съемку вперед» от $f_l^{(t)}$ к $f_l^{(t+\Delta t)}$.

8.2.4. Неявные методы решения. Неявный метод решения примера, представленного выше, использует при аппроксимации значение функции для времени $t + \Delta t$ вместо ее значения в момент времени t :

$$\frac{f_l^{(t+\Delta t)} - f_l^t}{\Delta t} = \frac{f_{l+1}^{(t+\Delta t)} - f_{l-1}^{(t+\Delta t)}}{2\Delta z}. \quad (8.14)$$

Разрешая это уравнение относительно неизвестных при $t + \Delta t$, получаем

$$hf_{l-1}^{(t+\Delta t)} + f_l^{(t+\Delta t)} - hf_{l+1}^{(t+\Delta t)} = f_l^{(t)} \quad \text{при } l = 2, \dots, L-1, \quad (8.15)$$

где L — число узлов сетки, $h = \frac{\Delta t}{2\Delta z}$. Это так называемая трехдиа-

гональная линейная система уравнений для $f_l^{(t+\Delta t)}$, $l = 2, \dots, L-1$; f_1 и f_L задаются граничными условиями.

Неявное решение является примером «обратной связи». Можно показать, что такое неявное решение гораздо более устойчиво, чем явное.

Неявные методы важны для решения жестких систем дифференциальных уравнений, которые типичны для задач, связанных с моделированием процессов горения, главным образом, из-за химической кинетики (см. § 7.3). Хотя один шаг по времени в неявной схеме требует больших вычислительных затрат (из-за необходимости решения системы линейных уравнений), чем в случае явной схемы, более высокая устойчивость неявных схем делает возможным большие шаги по времени и, следовательно, в неявной схеме требуется меньшее число шагов. В результате получается значительный выигрыш во времени, необходимом для вычислений.

8.2.5. Полуявные методы решения дифференциальных уравнений в частных производных. Снова обратимся к обобщенному одномерному уравнению сохранения вида

$$\frac{\partial f}{\partial t} = A \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + B \frac{\partial f}{\partial z} + C. \quad (8.16)$$

В случае полуявного метода решения аппроксимирующие разности строятся для $t + \Delta t$, а коэффициенты $A(t)$, $B(t)$ и $C(t)$ — для времени t . Этот способ решения можно использовать, если коэффициенты изменяются со временем не слишком сильно:

$$\begin{aligned} \frac{f_l^{(t+\Delta t)} - f_l^{(t)}}{\Delta t} = \\ = A_l^{(t)} \frac{f_{l+1}^{(t+\Delta t)} - 2f_l^{(t+\Delta t)} + f_{l-1}^{(t+\Delta t)}}{(\Delta z)^2} + B_l^{(t)} \frac{f_{l+1}^{(t+\Delta t)} - f_{l-1}^{(t+\Delta t)}}{2\Delta z} + C_l^{(t)}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

Выделение переменных для времени t и времени $t + \Delta t$ дает трехдиагональную систему линейных уравнений для $f_l^{(t+\Delta t)}$ ($l = 2, \dots, L-1$):

$$\begin{aligned} f_{l-1}^{(t+\Delta t)} \left[A_l^{(t)} \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} - B_l^{(t)} \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \right] + f_l^{(t+\Delta t)} \left[1 - A_l^{(t)} \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \right] + \\ + f_{l+1}^{(t+\Delta t)} \left[A_l^{(t)} \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} - B_l^{(t)} \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \right] = f_l^{(t)} - \Delta t C_l^{(t)}. \end{aligned} \quad (8.18)$$

8.2.6. Неявное решение дифференциальных уравнений в частных производных. В неявных методах решения аппроксимирующие разности и коэффициенты A , B и C рассматриваются для времени $t + \Delta t$. Если коэффициенты A , B и C — линейные функции зависимых переменных f , это приводит к блочно-трехдиагональной системе линейных уравнений для $f_l^{(t+\Delta t)}$. Блочно-трехдиагональные системы линейных уравнений решаются стандартными способами.

Однако если коэффициенты A , B и C являются нелинейными функциями переменных f , то необходима линеаризация для того, чтобы использовать все преимущества относительно легкого решения блочно-трехдиагональной системы линейных уравнений. Проблему может проиллюстрировать пример нелинейной зависимости. Так, если $C_i^{(t+\Delta t)}$ есть скорость реакции, которая содержит вторые и третьи степени концентраций частиц или экспоненту от обратной температуры, то $C_i^{(t+\Delta t)}$ нелинейна по концентрации, температуре или по обоим этим параметрам. Линеаризация выполняется, если записать полный дифференциал C ; полагая, что f_s — концентрация химического компонента s , получаем

$$dC = \sum_{s=1}^S \frac{\partial C}{\partial f_s} df_s, \quad (8.19)$$

или переписывая через конечные разности ($s = 1, \dots, S$ — индекс химических компонентов):

$$C_i^{(t+\Delta t)} = C_i^{(t)} + \sum_{s=1}^S \left(\frac{\partial C_i^{(t)}}{\partial f_s} \right)_l [f_{s,l}^{(t+\Delta t)} - f_{s,l}^{(t)}]. \quad (8.20)$$

Теперь $C_i^{(t+\Delta t)}$ — линейная функция $f_l^{(t+\Delta t)}$ и можно применить процедуру решения блочно-трехдиагональной системы уравнений.

В реагирующих потоках C очень часто является нелинейным членом r , описывающим реакции. Например, используя концентрации c_i в качестве переменных, можно получить для простой нелинейной цепочки реакций



следующие результаты:

$$\begin{aligned} r_1^{(t+\Delta t)} &= \frac{dc_1^{(t+\Delta t)}}{dt} = -2k_1 [c_1^{(t+\Delta t)}]^2, \\ r_2^{(t+\Delta t)} &= \frac{dc_2^{(t+\Delta t)}}{dt} = k_1 [c_1^{(t+\Delta t)}]^2 - 2k_2 [c_2^{(t+\Delta t)}]^2. \end{aligned} \quad (8.21)$$

После линеаризации получим

$$\begin{aligned} r_1^{(t+\Delta t)} &= -4k_1 c_1^{(t)} [c_1^{(t+\Delta t)} - c_1^{(t)}] + r_1^{(t)}, \\ r_2^{(t+\Delta t)} &= 2k_1 c_1^{(t)} [c_1^{(t+\Delta t)} - c_1^{(t)}] - 4k_2 c_2^{(t)} [c_2^{(t+\Delta t)} - c_2^{(t)}] + r_2^{(t)}. \end{aligned} \quad (8.22)$$

Можно видеть, что скорости реакции $r_i^{(t+\Delta t)}$ линейны по $c_i^{(t+\Delta t)}$ и, таким образом, образуют блочно-трехдиагональную систему уравнений.

8.3. Структуры пламен

Решение уравнений сохранения, которые рассматривались в гл. 3, теперь возможно для конкретных случаев. Сравнение экспериментальных данных (когда они имеются) и расчетных профилей структуры пламени будет обсуждаться ниже на ряде конкретных примеров.

Численные расчеты, представленные ниже, используют детальный химический механизм, который состоит из 231 элементарной реакции. Чтобы представить себе всю сложность этого механизма (смотри также главы 6 и 7), самая последняя его версия приведена в табл. 6.1. Знак равенства в реакции означает, что рассматривается также и обратная реакция; константа скорости обратной реакции вычисляется по термодинамическим данным с использованием соотношения (6.9).

Горение водородно-воздушных смесей является очень простым, но вместе с тем очень важным случаем, когда формируется пламя предварительно перемешанной смеси. Химический механизм, описывающий окисление водорода, состоит из первых 19 (обратимых) реакций, представленных в табл. 6.1. Получающиеся профили концентрации и температуры представлены на рис. 8.5. Благодаря высоким коэффициентам диффузии и теплопроводности водорода профиль мольной доли H_2 уширен, что ведет к очень низким значениям концентрации водорода у начала фронта пламени и, следовательно, к максимуму на профиле концентрации кислорода O_2 в этом же месте. Следующей характерной чертой является очень узкий пик HO_2 , связанный с тем, что HO_2 не может существовать одновременно с H , O и OH .

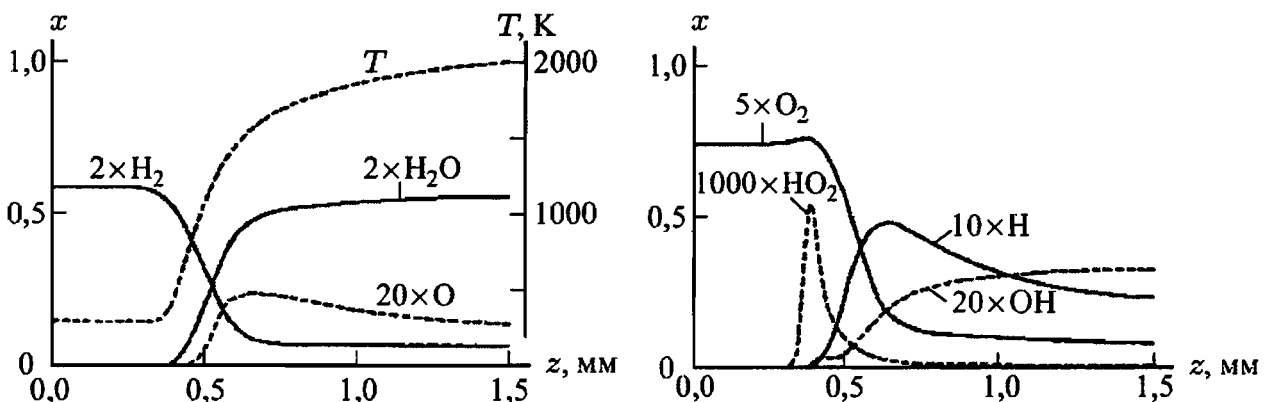
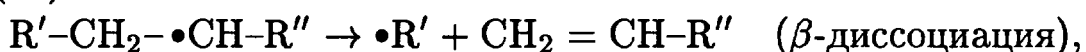


Рис. 8.5. Расчетные профили мольных долей в пламени стехиометрической водородно-воздушной смеси, $p = 1$ бар, $T_u = 298$ К [Warnatz, 1981 b]

В более важном случае горения углеводородов оказывается, что в условиях горения ($T > 1100$ К) окисление крупных алифатических углеводородов $R-H$ (таких как октан C_8H_{18} , рис. 8.6) начинается с атаки H , O или OH на связь $C-H$. В результате образуется радикал $R\cdot$:



который затем термически распадается на алкен и меньший радикал (R'):



до тех пор, пока не образуются относительно стабильные метильные (CH_3) и этильные (C_2H_5) радикалы, которые затем и окисляются. Таким образом, проблема окисления алканов может быть сведена к относительно хорошо известной проблеме окисления метильных и этильных радикалов (рис. 8.7).

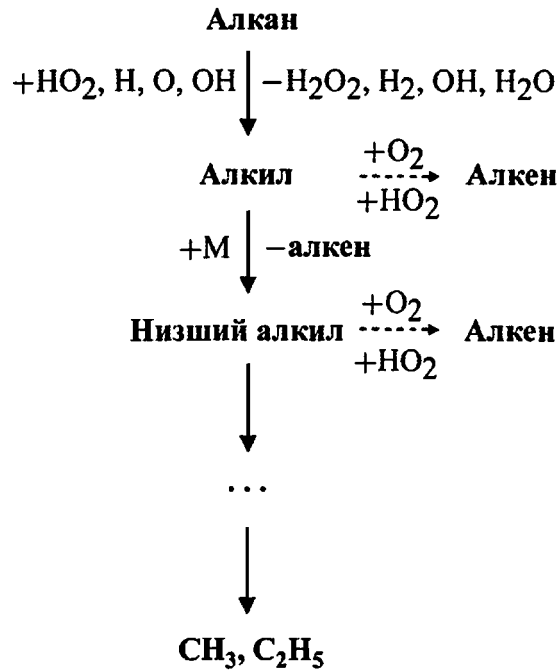


Рис. 8.6. Схематический механизм радикального пиролиза крупных алифатических углеводородов с образованием CH_3 и C_2H_5 [Warnatz, 1981 a]

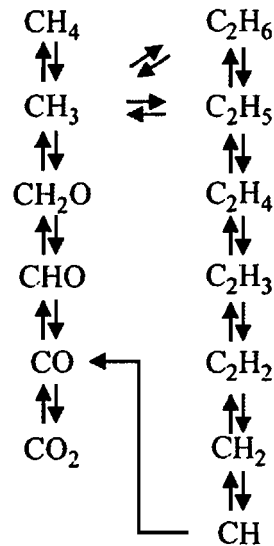


Рис. 8.7. Схематический механизм окисления C- и C₂-углеводородов [Warnatz, 1981a, 1993]

Радикалы CH_3 реагируют главным образом с атомами кислорода O с образованием формальдегида (роль окисления метильных радикалов CH_3 гидроксильными радикалами OH в действительности пока не установлена). Затем в результате отрыва атома водорода H образуется радикал CHO. Последний может термически распадаться, образуя CO и атомы водорода H; кроме того, атом H может быть оторван в реакциях с H или O_2 . Приведенная простая схема, к сожалению, осложняется процессами рекомбинации метильных радикалов CH_3 . В пламенах стехиометрических метано-воздушных смесей CH_4 -воздух в этом рекомбинационном канале расходуется около 30% метильных радикалов CH_3 (если пренебречь рекомбинацией с атомами водорода H). В пламенах богатых смесей этот рекомби-

национный канал поглощает уже около 80% метильных радикалов (см. рисунки 7.8 и 7.9). Процессы окисления $\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5}$ являются лимитирующими стадиями (т.е. медленными процессами) механизма окисления (см. рисунки 8.13 и 8.14), что и составляет главную причину сходства любых пламен алканов и алкенов. Последнее связано с тем обстоятельством, что механизмы реакций горения углеводородов демонстрируют определенную иерархическую структуру, схематически показанную на рис. 8.8 [Westbrook, Dryer, 1981].

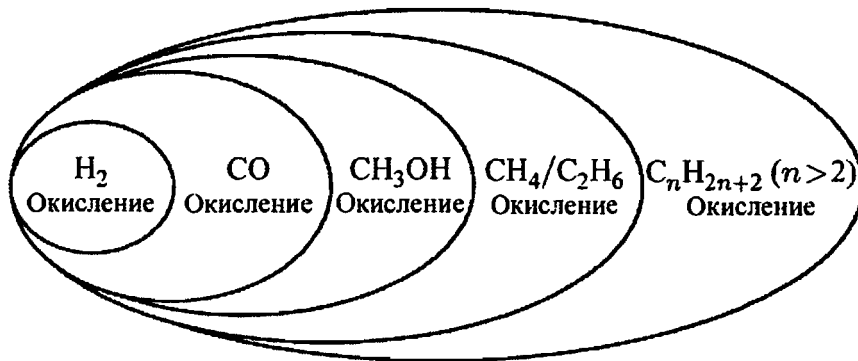


Рис. 8.8. Иерархическая структура механизма реакций, описывающего горение алифатических углеводородов

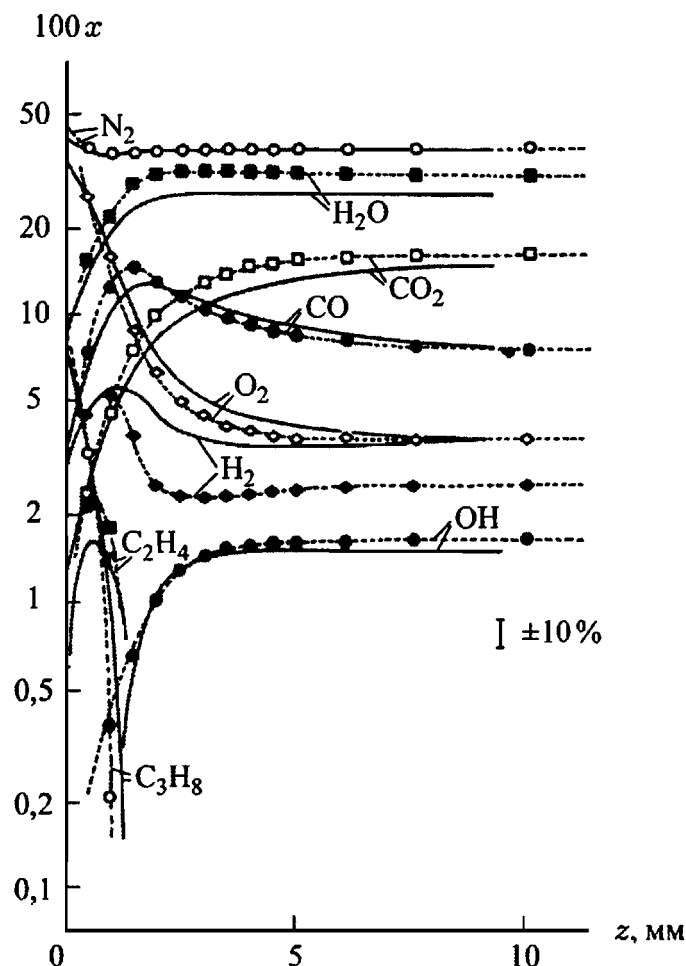


Рис. 8.9. Структура ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2$ (разбавленной Ar) при давлении $p = 100$ мбар

На рис. 8.9 показана структура пламени пропано-кислородной смеси, разбавленной аргоном для снижения температуры, при давлении $p = 100$ мбар [Vockhorn et al., 1990]. Аналогичные результаты получаются и для других углеводородов. Профили концентрации были получены из масс-спектрометрических измерений (за исключением радикалов ОН, которые были измерены по поглощению в ультрафиолетовой области спектра); температура измерялась при помощи метода обращения линий натрия (см. гл. 2).

Другим примером является пламя ацетилено-кислородной смеси [Warnatz et al., 1983] в условиях сажеобразования (богатые смеси), см. рис. 3.5. В этом случае типичными продуктами сгорания для условий богатых смесей являются СО и H_2 как стабильные продукты и высшие углеводороды, с которыми связано образование зародышей сажи (например, C_4H_2 , см. гл. 18).

8.4. Скорости распространения пламени

В случае одностадийной химической реакции анализ по модели Зельдовича (см. § 8.1) дает следующее выражение для зависимости скорости распространения пламени от давления и температуры:

$$v_{\text{лам}} \approx p^{n/2-1} \exp\left(-\frac{E}{2RT_b}\right),$$

где n обозначает порядок реакции, E — энергия активации, T_b — температура сгоревших газов.

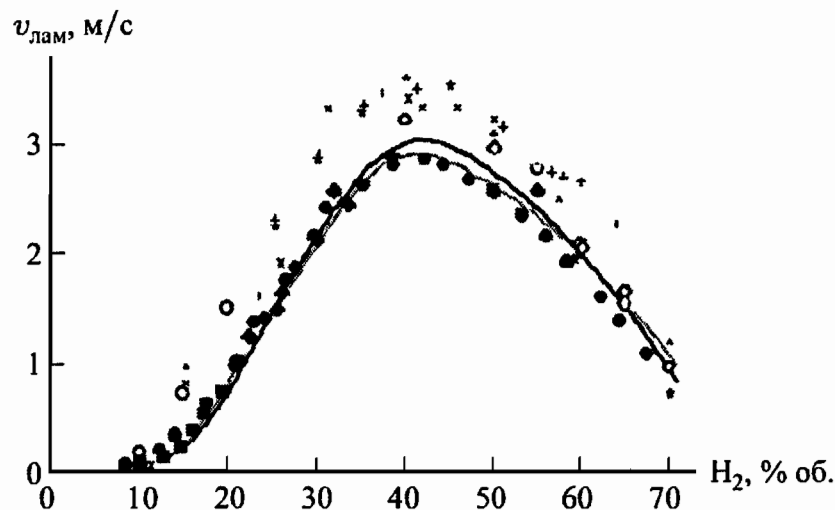


Рис. 8.10. Скорости распространения пламени в водородно-воздушной смеси как функции состава несгоревших газов [Paul, Warnatz, 1998], вычисленные для двух различных моделей переноса (серая и черная линии) и экспериментально измеренные (точки) для $p = 1$ бар и $T_u = 298$ К

На рис. 8.10 показана зависимость скорости распространения пламени от исходного состава смеси (при фиксированном давлении p и температуре T_u) для смеси H_2 –воздух [Paul, Warnatz, 1998]. Кроме того, на рис. 8.11 показана зависимость скорости распространения пламе-

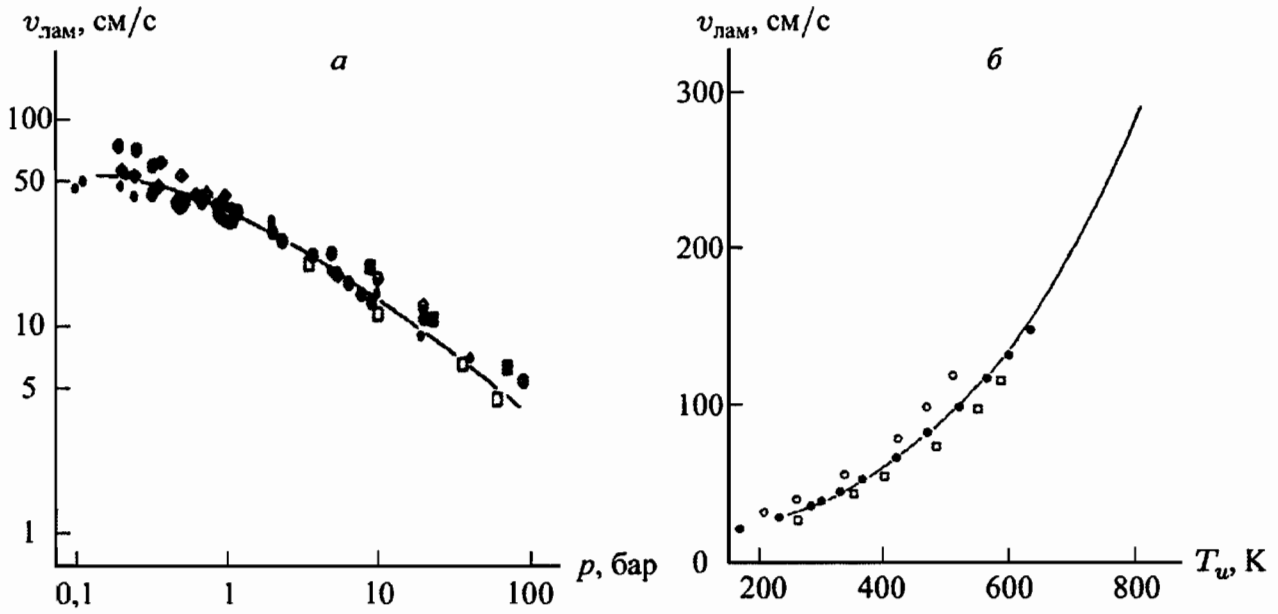


Рис. 8.11. Зависимости скорости распространения пламени $v_{\text{лам}}$: а) от давления для $T_u = 298$ К и б) температуры для $p = 1$ бар в стехиометрических смесях CH_4 -воздух [Warnatz, 1988]

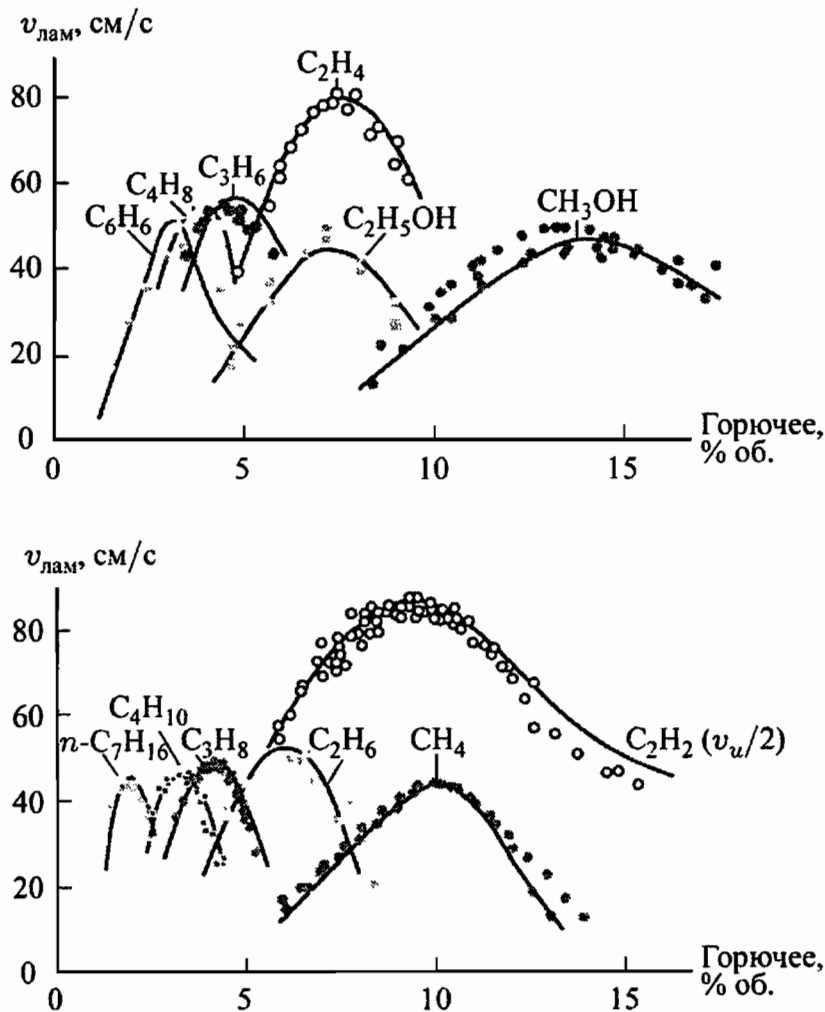


Рис. 8.12. Зависимость скорости распространения пламени $v_{\text{лам}}$ от состава смеси (при $p = 1$ бар и $T_u = 298$ К) для различных смесей горючее-воздух [Warnatz, 1993]

ни от давления (при фиксированном составе исходной смеси и температуре T_u) и от температуры (при фиксированном составе исходной смеси и давлении p) для метано-воздушных смесей [Warnatz, 1988]. На рис. 8.12 приведена зависимость скорости распространения пламени от начального состава смеси для различных топлив [Warnatz, 1988].

Результаты численного моделирования, приведенные на этих рисунках (T_u обозначает температуру несгоревших газов), были получены с использованием механизма реакций, аналогичного механизму, представленному в табл. 6.1. На рис. 8.11 ясно видны слабости одностадийной модели: порядок реакции лимитирующих стадий равен 2 или 3, а упрощенная модель предсказывает либо полное отсутствие зависимости от давления, либо даже положительную зависимость скорости распространения пламени от давления. Однако, как показывают результаты численного моделирования, скорость распространения пламени имеет отрицательную зависимость от давления. Поэтому, что особенно важно для практики, экстраполяция результатов, полученных для давления 1 бар, до давлений 150 бар, которые могут наблюдаться в дизельных двигателях, кажется не заслуживающей доверия в рамках модели одностадийной химической реакции.

8.5. Анализ чувствительности

Анализ чувствительности (см. § 7.2) демонстрирует аналогичные результаты для всех углеводородо-воздушных смесей, как это можно

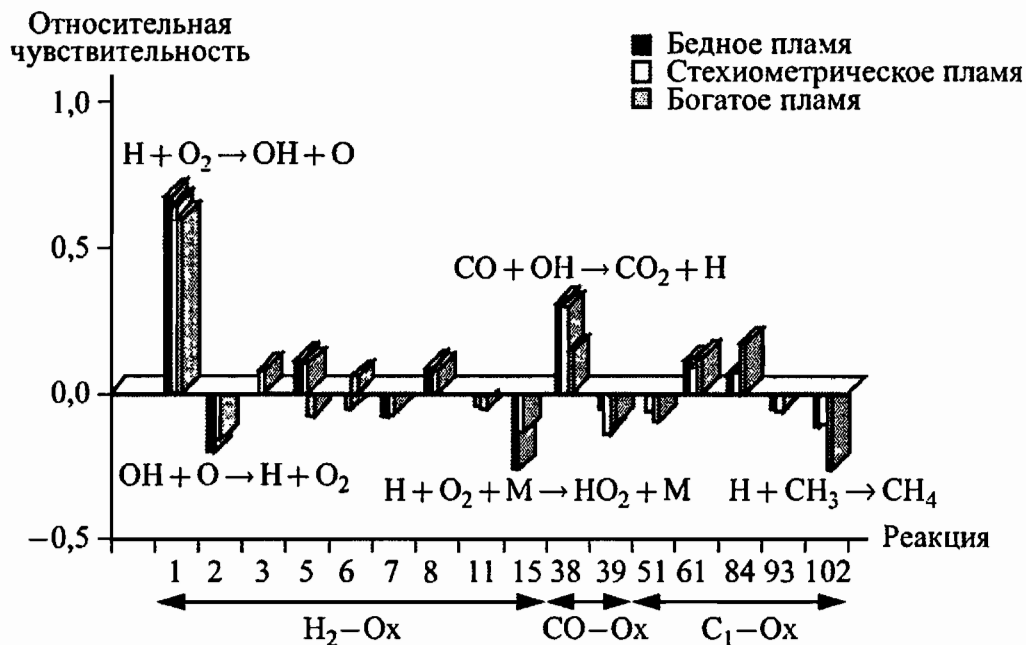


Рис. 8.13. Анализ чувствительности для скорости распространения ламинарного пламени метановоздушной смеси; номера реакций относятся к старой версии механизма (см. табл. 6.1) [Nowak, Warnatz, 1988]

видеть на рисунках 8.13 и 8.14. Результаты достаточно независимы от величины эквивалентного отношения. Отметим небольшое число

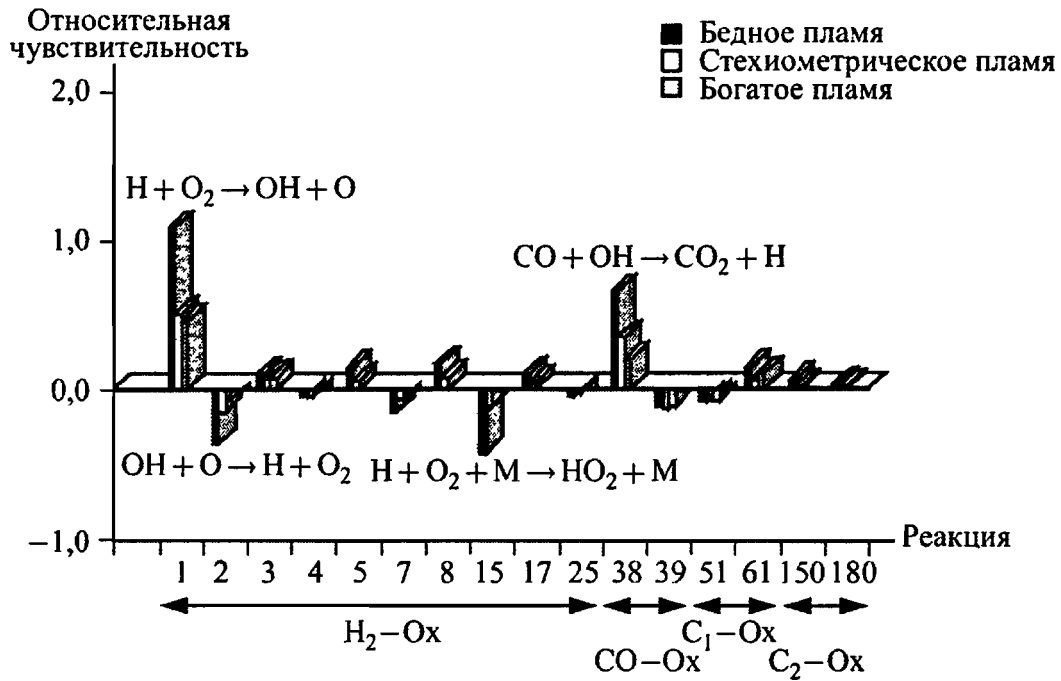


Рис. 8.14. Анализ чувствительности для скорости распространения ламинарного пламени в пропано-воздушной смеси; номера реакций относятся к старой версии механизма (см. табл. 6.1) [Nowak, Warnatz, 1988]

реакций, к которым чувствительна исследуемая система. Во всех случаях элементарная реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ (реакция 1 в табл. 6.1) является ярко выраженной лимитирующей стадией, поскольку это стадия развития цепи, в то время как реакция $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ (реакция 15) имеет отрицательную чувствительность в силу ее характера гибели цепи. Реакция $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ контролирует большую часть тепловыделения, и поэтому также является лимитирующей стадией.

8.6. Задачи

Задача 8.1. а) Характерное время реакции процесса горения дается выражением

$$\frac{1}{\tau} = 1 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{RT}\right) \text{ с}^{-1}.$$

Средний коэффициент диффузии дается выражением

$$D = 0,1 \left(\frac{T}{298 \text{ К}}\right)^{1,7} \frac{\text{см}^2}{\text{с}},$$

а число Льюиса $\text{Le} = 1$. Какова величина скорости распространения ламинарного пламени при температуре 1000 К и 2000 К? б) Толщина фронта пламени приблизительно описывается выражением $d = \frac{\text{const}}{\rho_u v_{\text{лам}}}$. Как толщина фронта пламени зависит от давления (уменьшается или увеличивается)?

Задача 8.2. Углеводородно-воздушная смесь в мыльном пузыре диаметром 2 см поджигается в центре пузыря. Температура несгоревших газов $T_u = 300$ К, а температура сгоревших газов $T_b = 1500$ К. Теплопередачей между обоими слоями следует пренебречь. Скорость распространения расширяющегося сферического фронта пламени $v_{\text{лам}}$ (соответствующая плотности ρ_b) равна 150 см/с. Какова скорость распространения ламинарного пламени (принять во внимание, что наблюдаемая скорость распространения пламени $v_{\text{лам}}$ обусловлена комбинацией процессов распространения пламени и расширения)?

Сколько времени потребуется для того, чтобы фронт пламени достиг границы мыльного пузыря, и каков его диаметр в этот момент времени? Описать в общих чертах поведение во времени радиуса фронта пламени и радиуса мыльного пузыря.

ЛАМИНАРНЫЕ ПЛАМЕНА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НЕ ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ (ЛАМИНАРНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ПЛАМЕНА)

В предыдущей главе обсуждались пламена предварительно перемешанной смеси. В этих пламенах горючее и окислитель сначала смешиваются, а уже спустя некоторое время после перемешивания происходит процесс горения. Пламена предварительно не перемешанной смеси (диффузионные пламена) были введены в рассмотрение в гл. 1 как основной тип пламен. В пламенах предварительно не перемешанной смеси топливо и окислитель реагируют по мере того, как происходит их перемешивание; примеры таких пламен были приведены в табл. 1.2. В данной главе развивается стандартная модель ламинарных пламен предварительно не перемешанной смеси. Развитие этой модели для количественного описания турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси обсуждается в гл. 14.

В § 8.1 анализ Зельдовича и Франк-Каменецкого (1938) продемонстрировал основное явление, связанное с распространением фронта пламени: распространение фронта пламени предварительно перемешанной смеси обусловлено процессами диффузии, необходимые градиенты поддерживаются химической реакцией. В случае пламен предварительно не перемешанной смеси горючее и окислитель диффундируют к фронту пламени благодаря градиентам концентраций, поддерживаемым химическими реакциями. Фронт пламени не может распространяться в сторону горючего без окислителя или в сторону окислителя без горючего. В результате фронт пламени локализован на границе раздела горючее-окислитель. Физика, лежащая в основе этого явления, очень проста. Горючее и окислитель диффундируют в зону пламени, в которой химические реакции преобразуют их в продукты реакции, что сопровождается выделением энергии. Продукты реакции диффундируют, а энергия рассеивается из зоны реакции как в горючее, так и в окислитель.

Как и в случае пламен предварительно перемешанной смеси, даже при том, что физические основы явления достаточно просты, включение в уравнения сохранения всех необходимых членов, описывающих термодинамику, диффузионный перенос и химические реакции, приводит к системе дифференциальных уравнений в частных производных, которая лишь в редких случаях может быть решена аналитически. Поэтому основной темой данной главы будет обсуждение численного решения уравнений сохранения для пламен предварительно не перемешанной смеси. Исторически сложилось так, что все используемые пламена подразделяются на пламена предвари-

но перемешанной смеси и диффузионные пламена. Авторы настоящей книги считают, что поскольку любые пламена требуют осуществления диффузионного переноса, термин *диффузионные пламена* не является термином, однозначно определяющим явление. Поэтому пламена подразделяются на пламена предварительно перемешанной и предварительно не перемешанной смеси.

9.1. Пламена предварительно не перемешанной смеси с противотоком

В практически используемых устройствах горючее и воздух в качестве окислителя подаются друг к другу за счет конвекции и перемешиваются за счет диффузии. В общем случае это трехмерная задача. С точки зрения изучения процесса конвекция в трех измерениях сильно усложняет рассмотрение и делает физику процесса менее понятной.

Более глубокое понимание процессов, происходящих в пламенах предварительно не перемешанной смеси, было достигнуто в экспериментах, в которых в результате создания определенной геометрии потоков процесс конвекции происходил только в одном пространственном измерении. Примерами таких горелок является горелка Tsuji [Tsuji, Yamaoka, 1971], которая представляет собой цилиндр в поперечном потоке (рис. 9.1, *а*), и горелка со встречными потоками (см. [Du et al., 1989]), в которой ламинарный поток горючего подается по одному каналу и, в результате взаимодействия с потоком окислителя, направленным навстречу из противоположного канала, создается зона стагнации потоков; расстояние между каналами обычно равно диаметру канала (рис. 9.1, *б*).

В случае любого потока математическое рассмотрение может быть существенно упрощено, если ограничиться рассмотрением свойств потока только вдоль плоскости торможения потока (рис. 9.1, *а*) или вдоль линии торможения потока (рис. 9.1, *б*). Используя приближение пограничного слоя Прандтля [Prandtl, 1904] (т.е. пренебрегая диффузией в направлении, перпендикулярном направлению потока; на рис. 9.1 это направление вдоль оси x), задачу можно свести к зависящей от одной координаты, в данном случае — расстояния от линии или точки торможения потока соответственно. При этом тангенциальные градиенты температуры и массовых долей, а также компоненты скорости потока v_x могут быть исключены из уравнений. Предположив, что

— температура и массовые доли всех компонентов являются функциями исключительно координаты y (перпендикулярной фронту пламени);

— нормальная компонента скорости потока v_y является функцией только координаты y ;

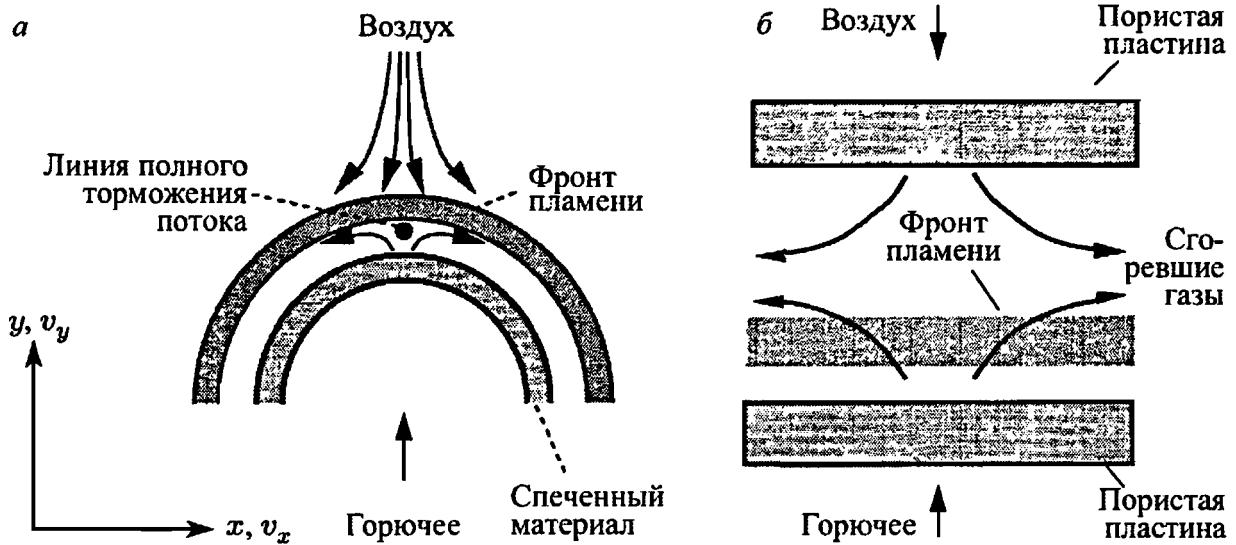


Рис. 9.1. Схематическая иллюстрация пламен предварительного неперемешанной смеси с противотоком: а) горелка Tsuji; б) горелка с встречными потоками (отношение диаметров цилиндра и горелки обычно равно 5 см)

— тангенциальная составляющая скорости потока v_x пропорциональна тангенциальной фронту пламени координате x (что является результатом приближения пограничного слоя);

— решение рассматривается только вдоль оси y (плоскости торможения потока),

получаем систему уравнений, которая в качестве независимых переменных содержит только время t и пространственную координату y . Для конфигурации осесимметричных встречных потоков, показанной на рис. 9.1, б [Stahl, Warnatz, 1991], имеет место система уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + 2\rho G + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} = 0, \quad (9.1)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{J}{\rho} + G^2 - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right) + v_y \frac{G}{y} = 0, \quad (9.2)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \frac{4}{3\rho} \frac{\partial}{\partial y} (\mu G) - \frac{2\mu}{\rho} \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{4}{3\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (9.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} + v_y \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \\ + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i c_{p,i} j_{i,y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i r_i = 0, \end{aligned} \quad (9.4)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + v_y \frac{\partial w_i}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} j_{i,y} = \frac{r_i}{\rho}, \quad (9.5)$$

где ρ — плотность, w_i — массовые доли, T — температура, p — давление, t — время, μ — вязкость, $c_{p,i}$ — удельная теплоемкость компонента i при постоянном давлении, c_p — удельная теплоемкость смеси при постоянном давлении, λ — коэффициент теплопроводности смеси, h_i — удельная энтальпия компонента i , r_i — массовая скорость

образования компонента i ($\text{кг/м}^3 \cdot \text{с}$), $j_{i,y}$ — плотность диффузионного потока в направлении y , G — тангенциальный градиент скорости $\partial v_x / \partial x$, J — тангенциальный градиент давления $J = \partial p / \partial x$; J постоянен по всему потоку и, таким образом, является собственным значением системы уравнений.

Система уравнений замыкается заданием соответствующих граничных условий, которые зависят от конкретной рассматриваемой системы. Хотя уравнение (9.1) является уравнением первого порядка, граничные условия задаются для всех зависимых переменных на обеих границах. В результате член градиента давления J становится собственным значением системы, т.е. для заданных граничных условий J должен принять определенное значение такое, чтобы существовало решение задачи (см. [Stahl, Warnatz, 1991; Kee et al., 1989b]).

Ранее в решениях для горелки Tsuji не вполне корректно предполагалось, что градиент давления получается из решения для потенциального течения [Dixon-Lewis et al., 1985]. Эти решения давали почти правильные профили скалярных величин и скорости потока, но их предсказания положений профилей в пространстве были ошибочными.

Рассматриваемые уравнения подобны тем, что получались для пламен предварительно перемешанной смеси (см. главы 3 и 8). Уравнения сохранения для массы (9.5) и энтальпии (9.4) компонентов точно такие же. Уравнения (9.1)–(9.3) являются уравнениями сохранения для импульса и полной массы, которые необходимы для описания поля потока. Здесь поток массы ρv_y не постоянен из-за потери массы в направлении оси x . Решение системы уравнений (9.1)–(9.5) заключается в вычислении профилей температуры, концентрации и скорости потока в ламинарном пламени предварительно не перемешанной смеси с противотоком. Таким образом, появляется возможность сравнения с экспериментальными результатами, получаемыми спектроскопическими методами (см. гл. 2).

На рис. 9.2 показаны вычисленные и измеренные профили температуры в пламени предварительно не перемешанной метано-воздушной смеси с противотоком при давлении $p = 1$ бар. В этих экспериментах температура измерялась при помощи КАРС-спектроскопии [Sick et al., 1991]. Температура воздуха составляла около 300 К. Высокая температура в зоне горения (около 1950 К) четко определяется на рисунке. Важно отметить, что адиабатическая температура пламени, равная 2220 К, в соответствующей системе с предварительно перемешанной смесью (см. табл. 4.2) не достигается нигде; это характерно для фронта пламен предварительно не перемешанной смеси.

На рис. 9.3 показаны расчетные и экспериментально измеренные профили концентраций метана и кислорода в пламени предварительно не перемешанной метано-воздушной смеси с противотоком. В экспериментах концентрации измерялись при помощи КАРС-спектроскопии

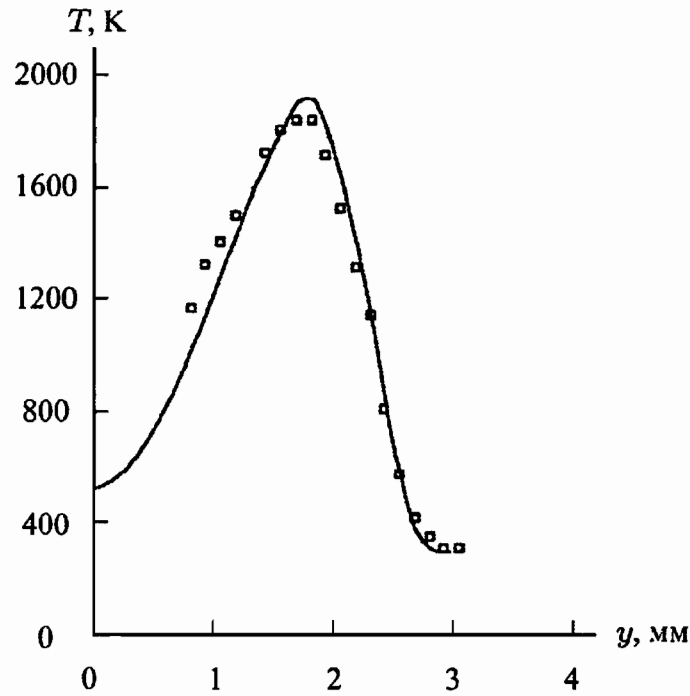


Рис. 9.2. Расчетные и экспериментально измеренные профили температуры в пламени предварительно не перемешанной метановоздушной смеси с противотоком при давлении $p = 1$ бар; y — расстояние от края горелки [Sick et al., 1991]

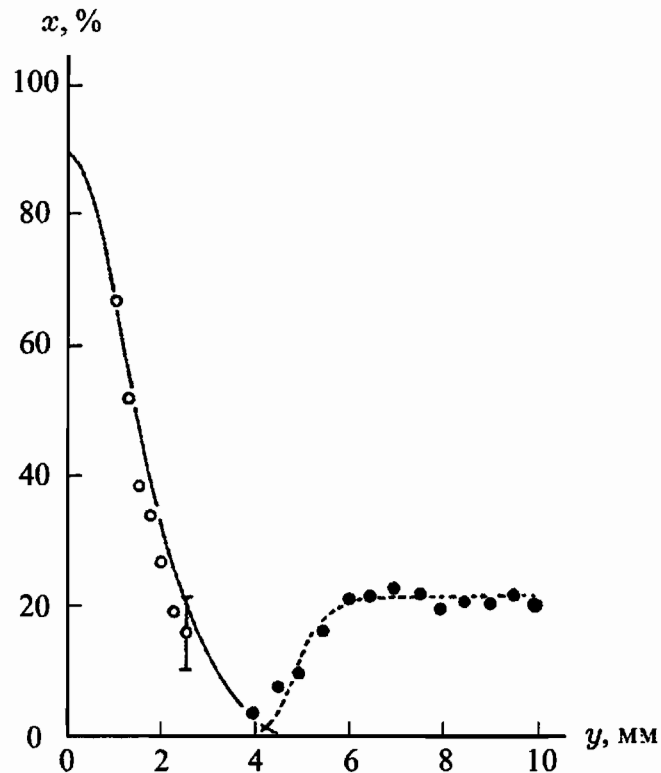


Рис. 9.3. Расчетные и экспериментально измеренные профили концентраций метана и кислорода в пламени предварительно не перемешанной метановоздушной смеси с противотоком при давлении $p = 1$ бар; y — расстояние от края горелки [Dreier et al., 1987]

[Dreier et al., 1987]. Концентрации и горючего, и кислорода уменьшаются по направлению к зоне горения. Отметим также, что мольная

доля горючего на поверхности цилиндра $y = 0$ не равна 100%; она уменьшается из-за диффузии продуктов из зоны пламени к поверхности цилиндра.

Сравнение расчетных и экспериментально измеренных профилей скорости [Dixon-Lewis et al., 1985] показано на рис. 9.4. Скорости измерялись по трекам частиц MgO [Tsuji, Yamaoka, 1971].

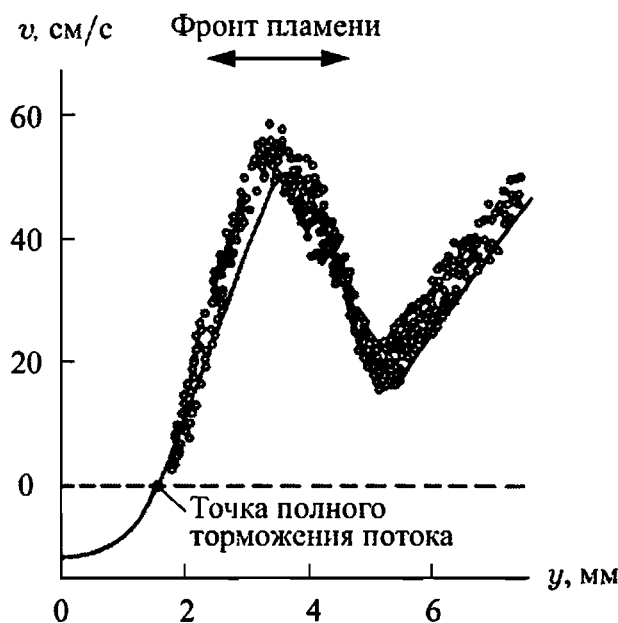


Рис. 9.4. Расчетные и экспериментально измеренные профили скорости потока в пламени предварительно не перемешанной метановоздушной смеси с противотоком

Форма профиля скорости объясняется достаточно просто. Нереагирующий поток характеризуется непрерывным изменением величины скорости между границами. В зоне горения, однако, имеет место значительное изменение плотности (вызванное высокой температурой сгоревших газов), которое вызывает (из-за непрерывности потока массы ρv) отклонение от монотонного поведения скорости в области фронта пламени (в данном случае для $y \approx 3$ мм).

9.2. Ламинарные струйные пламена предварительно не перемешанной смеси

Ламинарные струйные пламена предварительно не перемешанной смеси требуют, как минимум, двумерного описания (см. гл. 11). Поскольку ламинарные струйные пламена встречаются довольно часто (например, пламя бунзеновской горелки), необходимо представить некоторые результаты и для этих пламен.

На рис. 1.1 в гл. 1 было показано пламя в простейшей бунзеновской горелке. Горючее поступает в воздух из круглой трубки. Благодаря молекулярному переносу (диффузии) горючее и воздух (окислитель) перемешиваются и сгорают в зоне реакции.

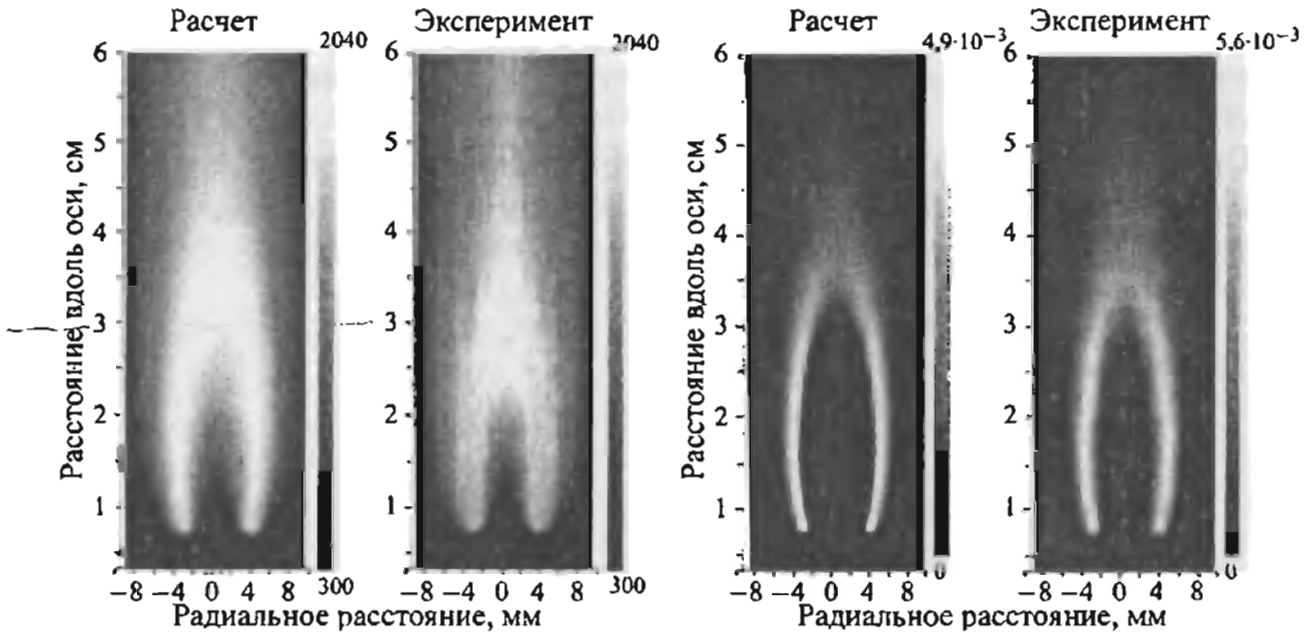


Рис. 9.5. Расчетные и экспериментально измеренные поля температуры (а) и мольной доли радикалов ОН (б) в ламинарном струйном пламени предварительно не перемешанной смеси [Smooke et al., 1989]. Результаты могут быть непосредственно сопоставлены с соответствующими результатами экспериментов по ЛИФ-спектроскопии в том же пламени [Long et al., 1993]

Структура пламени предварительно не перемешанной смеси в бунзеновской горелке показана на рис. 9.5. Результаты были получены путем полного численного решения двумерных уравнений сохранения (см. [Smooke et al., 1989]). Диаметр горелки, подающей горючее, составлял 1,26 см, а высота пламени, показанного на рисунке, равнялась 30 см. Шкала температуры и концентрации начинается с минимальных значений (светло-серый цвет), показанных справа; максимальная температура достигает величины порядка 2000 К, максимальная массовая доля радикалов ОН равна $\sim 0,5\%$.

Высоту ламинарного струйного пламени предварительно не перемешанной смеси можно приблизительно вычислить при помощи простого, но достаточно грубого метода [Burke, Schumann, 1928]. Пусть радиус горелки равен r , высота пламени — h , скорость потока в направлении от горелки — v . Время, необходимое горючему в центре цилиндра горелки для того, чтобы достичь верхней точки пламени, может быть вычислено по высоте пламени предварительно не перемешанной смеси и по скорости подачи горючего ($t = h/v$). Оно соответствует времени, которое необходимо для перемешивания горючего и воздуха (окислителя). Время перемешивания можно вычислить по уравнению Эйнштейна для глубины проникновения за счет диффузии ($r^2 = 2Dt$, D — средний коэффициент диффузии для рассматриваемой смеси; см. гл. 3). Приравнявая эти два времени друг другу, получаем следующее соотношение:

$$h = \frac{r^2 v}{2D}. \quad (9.6)$$

Заменяя скорость v на объемный поток $\Phi = \pi r^2 v$, получаем $h = \frac{\Phi}{2\pi D}$ или, в более общем виде (учитывая цилиндрическую геометрию при помощи корректирующего множителя θ), находим

$$h = \frac{\theta \Phi}{\pi D}. \quad (9.7)$$

Это соотношение означает, что высота ламинарного струйного пламени предварительно не перемешанной смеси зависит от объемного потока Φ , а не от радиуса горелки r . Кроме того, высота пламени обратно пропорциональна коэффициенту диффузии; последнее отражается в том обстоятельстве, что высота водородного пламени меньше, чем высота пламени окиси углерода, примерно в 2,5 раза. Для заданного потока массы объемный поток обратно пропорционален давлению. Коэффициент диффузии также обратно пропорционален давлению (см. гл. 5). Таким образом, высота пламени не зависит от давления для фиксированной массовой скорости потока (зависимости от давления одинаковы для числителя и знаменателя в выражении (9.7) и компенсируют друг друга).

9.3. Пламена предварительно не перемешанной смеси с быстрыми химическими реакциями

В случае бесконечно быстрых (а на практике — очень быстрых) химических реакций химические превращения в пламени можно аппроксимировать быстрой одностадийной реакцией горючего и окислителя с образованием продуктов реакции:



Это предположение соответствует принципу «смешалось-сгорело», предложенному в тридцатых годах Руммелем (см., например, [Gunther, 1987]).

По аналогии с массовыми долями для компонентов w_i (см. гл. 1) можно ввести в рассмотрение массовую долю элемента Z_i , которая определяется как отношение массы элемента i к полной массе:

$$Z_i = \sum_{j=1}^S \mu_{ij} w_j; \quad i = 1, \dots, M. \quad (9.8)$$

Здесь S обозначает число различных компонентов, а M — число различных элементов в смеси. Коэффициенты μ_{ij} — массовая доля элемента i в компоненте j [Shvab, 1948; Zeldovich, 1949].

В качестве примера рассмотрим метан (CH_4). Его молярная масса может быть вычислена из соотношения вкладов элементов С и Н как

$$M_{\text{CH}_4} = 4 \cdot 1 \text{ г/моль} + 1 \cdot 12 \text{ г/моль} = 16 \text{ г/моль}.$$

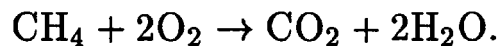
Массовая доля водорода равна $4/16 = 1/4$, а массовая доля углерода — $12/16 = 3/4$. Поэтому $\mu_{\text{H,CH}_4} = 1/4$ и $\mu_{\text{C,CH}_4} = 3/4$ (индексы i, j были заменены на соответствующие символы компонентов и элементов).

Массовые доли элементов имеют особое значение, поскольку они не могут быть изменены в процессе реакции; они изменяются только в результате перемешивания. Для простых пламен предварительно не перемешанной смеси, которые можно рассматривать как совместные потоки горючего (F) и окислителя (Ox), можно ввести в рассмотрение переменную смешения ξ (независимую от i ; см. ниже) на основе массовых долей элементов (индексы 1 и 2 обозначают два потока) как отношение

$$\xi = \frac{Z_i - Z_{i2}}{Z_{i1} - Z_{i2}}. \quad (9.9)$$

Преимуществом такого определения является то обстоятельство, что величина ξ линейно зависит от массовых долей в силу соотношений (9.8) и (9.9). Если коэффициенты диффузии компонентов равны (что приблизительно выполняется для многих практически важных случаев), величина переменной смешения не зависит от выбора элемента i ($i = 1, \dots, M$), используемого для ее определения.

В качестве примера рассмотрим простое пламя не перемешанной смеси, в котором один поток (индекс 1) состоит из метана (CH₄), а другой поток (индекс 2) — из кислорода (O₂). Кроме того, предположим, что идет идеальная бесконечно быстрая реакция с образованием углекислого газа (CO₂) и воды (H₂O):



Перемешивание горючего и окислителя обусловлено диффузией. Массовая доля элементов может быть вычислена по соотношению (9.8). В результате получим

$$\begin{aligned} Z_{\text{C}} &= \mu_{\text{C,O}_2} w_{\text{O}_2} + \mu_{\text{C,CH}_4} w_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{C,CO}_2} w_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{C,H}_2\text{O}} w_{\text{H}_2\text{O}}, \\ Z_{\text{H}} &= \mu_{\text{H,O}_2} w_{\text{O}_2} + \mu_{\text{H,CH}_4} w_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{H,CO}_2} w_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{H,H}_2\text{O}} w_{\text{H}_2\text{O}}, \\ Z_{\text{O}} &= \mu_{\text{O,O}_2} w_{\text{O}_2} + \mu_{\text{O,CH}_4} w_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{O,CO}_2} w_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{O,H}_2\text{O}} w_{\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned}$$

Учитывая, что по определению

$$\mu_{\text{C,O}_2} = \mu_{\text{H,O}_2} = \mu_{\text{O,CH}_4} = \mu_{\text{H,CO}_2} = \mu_{\text{C,H}_2\text{O}} = 0,$$

получаем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} Z_{\text{C}} &= \mu_{\text{C,CH}_4} w_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{C,CO}_2} w_{\text{CO}_2}, \\ Z_{\text{H}} &= \mu_{\text{H,CH}_4} w_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{H,H}_2\text{O}} w_{\text{H}_2\text{O}}, \\ Z_{\text{O}} &= \mu_{\text{O,O}_2} w_{\text{O}_2} + \mu_{\text{O,CO}_2} w_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{O,H}_2\text{O}} w_{\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned}$$

Для мольных долей элементов в горючем (1) и окислителе (2) полу-

чаем следующие результаты:

$$Z_{C,1} = \mu_{C,CH_4} = 3/4; \quad Z_{C,2} = 0;$$

$$Z_{H,1} = \mu_{H,CH_4} = 1/4; \quad Z_{H,2} = 0;$$

$$Z_{O,1} = 0; \quad Z_{O,2} = 1.$$

Таким образом, переменная смешения задается следующими тремя уравнениями:

$$\xi_C = \frac{Z_C - Z_{C,2}}{Z_{C,1} - Z_{C,2}} = \frac{Z_C - 0}{\mu_{C,CH_4} - 0} = \frac{Z_C}{\mu_{C,CH_4}},$$

$$\xi_H = \frac{Z_H - Z_{H,2}}{Z_{H,1} - Z_{H,2}} = \frac{Z_H - 0}{\mu_{H,CH_4} - 0} = \frac{Z_H}{\mu_{H,CH_4}},$$

$$\xi_O = \frac{Z_O - Z_{O,2}}{Z_{O,1} - Z_{O,2}} = \frac{Z_O - 1}{0 - 1} = 1 - Z_O.$$

Если предположить, что все компоненты диффундируют одинаково быстро, то отношение водорода к углероду не меняется:

$$\frac{Z_H}{Z_C} = \frac{Z_{H,1}}{Z_{C,1}} = \frac{\mu_{H,CH_4}}{\mu_{C,CH_4}}, \quad \text{или} \quad \frac{Z_H}{\mu_{H,CH_4}} = \frac{Z_C}{\mu_{C,CH_4}}.$$

Можно видеть, что $\xi_H = \xi_C$. Вычисляя Z_C и Z_H из ξ_C или ξ_H , находим $\xi_O = \xi_H = \xi_C$. Действительно, для всех элементов получаются одни и те же значения ξ .

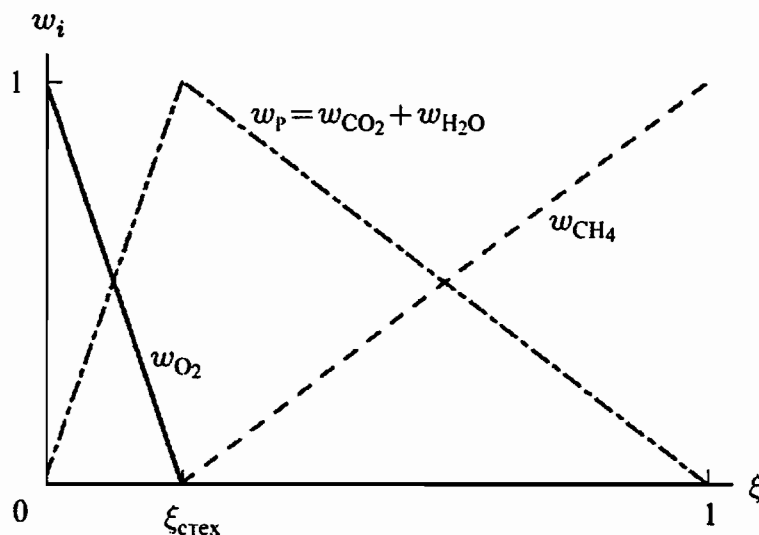


Рис. 9.6. Линейные зависимости между переменной смешения и массовой долей в идеализированной системе, в которой происходит процесс горения

Линейные зависимости величин ξ и массовых долей w_i показаны на рис. 9.6. Для того, чтобы построить данные зависимости, необходимо знать стехиометрическую переменную смешения $\xi_{стех}$. В примере, приведенном выше, стехиометрическая смесь состоит из одного моля CH_4 и двух молей кислорода O_2 , что соответствует массе элемента кислорода O 64 г и полной массе 80 г. Поэтому массовая доля элемента $Z_{O,стех}$ равна $4/5$ и для стехиометрической переменной смешения получаем величину $\xi_{стех} = 1/5$. Для $\xi = 0$ смесь состоит только из кислорода, для $\xi = 1$ смесь состоит только из горючего.

При стехиометрии в прореагировавшей смеси нет ни кислорода, ни горючего; в ней присутствуют только продукты горения ($w_P = w_{CO_2} + w_{H_2O} = 1$). В области богатой смеси ($\xi_{стех} < \xi < 1$) кислород не существует, поскольку избыточное горючее бесконечно быстро сгорает в реакции с кислородом с образованием продуктов реакции. Соответственно, в области бедной смеси ($0 < \xi < \xi_{стех}$) отсутствует горючее.

Из линейных зависимостей переменной смешения и массовых долей, показанных на рис. 9.6, для рассматриваемого примера получаем

Богатая смесь ($\xi_{стех} < \xi < 1$)	Бедная смесь ($0 < \xi < \xi_{стех}$)
$w_{CH_4} = \frac{\xi - \xi_{стех}}{1 - \xi_{стех}},$	$w_{CH_4} = 0,$
$w_{O_2} = 0,$	$w_{O_2} = \frac{\xi_{стех} - \xi}{\xi_{стех}},$
$w_P = \frac{1 - \xi}{1 - \xi_{стех}};$	$w_P = \frac{\xi}{\xi_{стех}}.$

Для других систем (например, метано-воздушной смеси или частично перемешанной метано-воздушной смеси) получаются более сложные диаграммы, которые, однако, можно получить аналогичными методами. Определения переменной смешения и линейных зависимостей $w_i = w_i(\xi)$ будут использованы позже при упрощенном описании турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси.

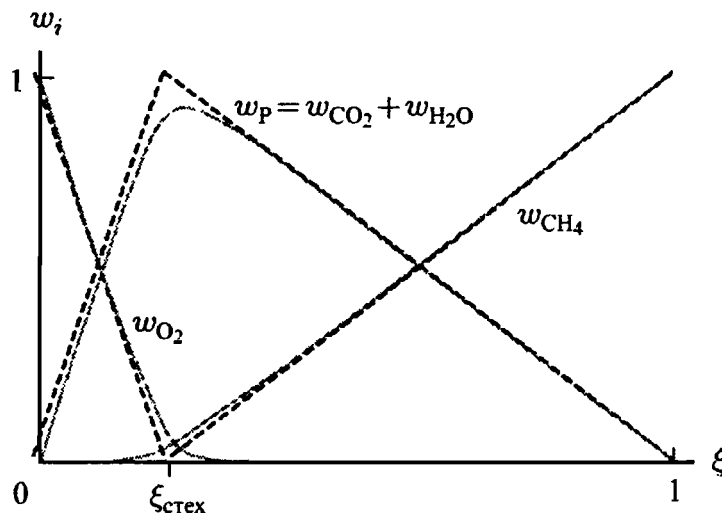


Рис. 9.7. Схематическая иллюстрация отклонений от линейной зависимости массовых долей от переменной смешения для конечной скорости реакции (возможно одновременное присутствие горючего и окислителя)

Если горючее и окислитель реагируют с образованием продуктов реакции не полностью (в равновесии даже стехиометрическая смесь содержит некоторое количество реагентов) либо если химическая реакция протекает с конечной скоростью, линейные соотношения $w_i = w_i(\xi)$ больше не выполняются (рис. 9.7). Кроме того, w_{O_x} и w_P

перекрываются в области стехиометрической смеси $\xi_{\text{стех}}$. Тем не менее линейные зависимости $w_i = w_i(\xi)$ все еще могут использоваться в качестве аппроксимации (см. гл. 13).

9.4. Задачи

Задача 9.1. Ламинарный газовый поток горючего поступает из горелки в воздух, где он поджигается. Высота пламени — 8 см. Затем диаметр горелки увеличивают на 50 %, а скорость потока уменьшают на 50 %. Как изменится высота пламени? Показать, что высота пламени предварительно не перемешанной смеси не зависит от давления для постоянной массовой скорости.

Задача 9.2. Рассматривается простое пламя предварительно не перемешанной ацетилено-кислородной смеси. Поток (1) состоит только из кислорода (O_2), поток (2) состоит только из ацетилена (C_2H_2). Определить: а) значения для переменной смешения ξ_i для элементов С, Н и О до зажигания; б) значения переменной смешения для элементов С, Н и О после зажигания. Учесть, что в качестве продуктов реакции образуются CO_2 и H_2O (принять, что их коэффициенты диффузии равны). в) Какова величина переменной смешения для стехиометрической композиции?

ПРОЦЕССЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

При обсуждении пламен предварительно перемешанной (см. гл. 8) и предварительно не перемешанной (см. гл. 9) смесей предполагалось, что они квазистационарны. Решения в этом случае не зависят от времени. Зависящий от времени процесс, начинающийся с исходных компонентов и прекращающийся при достижении состояния стабильно горящего пламени, называется процессом воспламенения. Процесс воспламенения всегда зависит от времени. Примерами таких процессов являются принудительное воспламенение (как в бензиновых двигателях с искровым зажиганием), самовоспламенение (как в дизельных двигателях) и воспламенение под действием света, вызванное генерацией свободных радикалов. В этих случаях процесс воспламенения описывается количественно при добавлении в нестационарное уравнение сохранения энергии (3.6) члена $\frac{\partial p}{\partial t}$:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left(\rho v c_p + \sum_j j_j c_{p,j} \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_j h_j r_j. \quad (10.1)$$

Этот дополнительный член учитывает увеличение (или уменьшение) температуры, вызванное сжатием (или расширением) смеси. В данном случае предполагается, что давление p изменяется со временем, но однородно по пространству [Maas, Warnatz, 1988].

Характерное время, при котором давление в системе выравнивается, определяется отношением характерного размера системы и скорости звука. Если характерное время процесса воспламенения меньше, чем время выравнивания давления, то процесс выравнивания давления — слишком медленный для того, чтобы можно было сделать допущение о равномерном распределении давления в пространстве. В этом случае уравнения сохранения необходимо расширить, включив дополнительные члены. Такая общая формулировка обсуждается в гл. 11.

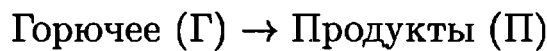
Как было показано в предыдущих главах, детальное моделирование квазистационарных процессов распространения в пламенах предварительно перемешанной смеси и предварительно не перемешанной смеси с учетом молекулярного переноса, химических реакций, термодинамики и конвекции является очень трудной проблемой, которая почти всегда требует численного решения. Поэтому не удивительно, что переход к нестационарной (зависящей от времени) задаче воспламенения еще более требователен к возможностям численного моделирования таких процессов на ЭВМ. Однако, как и в слу-

чае квазистационарных задач, качественное понимание процессов может быть получено при аналитическом исследовании упрощенной системы уравнений. Здесь мы рассмотрим два случая: гомогенное воспламенение [Semenov, 1935] и гетерогенное воспламенение [Frank-Kamenetskii, 1955].

Если теплообмен в реагирующей системе быстрее, чем теплообмен с окружающим пространством (со стенками сосуда и тому подобное), то больше подходит теория Семенова. Теория Франк-Каменецкого лучше описывает процессы воспламенения в случаях, когда теплообмен с окружающим пространством быстрее, чем теплообмен внутри реагирующей системы.

10.1. Тепловой взрыв: анализ Семенова

В своем анализе теплового взрыва Семенов (1935) рассматривал пространственно однородную систему, т.е. систему с постоянными давлением, температурой и составом смеси. Кроме того, химические процессы аппроксимировались одностадийной реакцией



со скоростью реакции первого порядка:

$$r = -M_{\text{F}}c_{\text{F}}A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (10.2)$$

где M_{F} — молярная масса, c_{F} — концентрация топлива, A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации. На ранних стадиях воспламенения расходование горючего мало. Если расходованием реагента можно пренебречь ($c_{\text{F}} = c_{\text{F},0}$, $\rho = \rho_0 = M_{\text{F}}c_{\text{F},0}$; $c_{\text{F},0}$ — начальная концентрация), то скорость реакции равна

$$r = -\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (10.3)$$

Для описания потока тепла j_q в окружающее пространство используется закон Ньютона для теплообмена, т.е. теплообмен с окружающей средой (с поверхностью реакционного сосуда) пропорционален разности температур между реагирующей системой и окружающим пространством:

$$j_q = \chi S(T - T_c). \quad (10.4)$$

Здесь T обозначает пространственно однородную температуру в системе, T_c — температура стенки сосуда, S — площадь поверхности системы, χ — коэффициент теплоотдачи ($\text{Вт}/\text{м}^2$). Это достаточно простой подход (в стационарном состоянии не требуется рассматривать дифференциальное уравнение), но ценой подобной простоты является то обстоятельство, что коэффициент теплоотдачи χ зависит от фактических условий, особенно от геометрии. Временное поведение темпе-

ратуры можно вычислить из нарушения баланса выделения тепла P и теплообмена (потери тепла) L с окружающей средой:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = P - L = (h_F - h_P)\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \chi S(T - T_c). \quad (10.5)$$

Качественное поведение системы можно понять, если отложить на графике поведение членов, описывающих выделение и поглощение тепла (рис. 10.1). Член, описывающий поглощение тепла, линейно возрастает с ростом температуры, как это следует из соотношения (10.4), в то время как член, описывающий выделение тепла, растет экспоненциально с температурой (соотношение (10.3)). Кривые P_1 , P_2 и P_3 демонстрируют температурные зависимости для различных величин энергии активации E и предэкспоненциального множителя A .

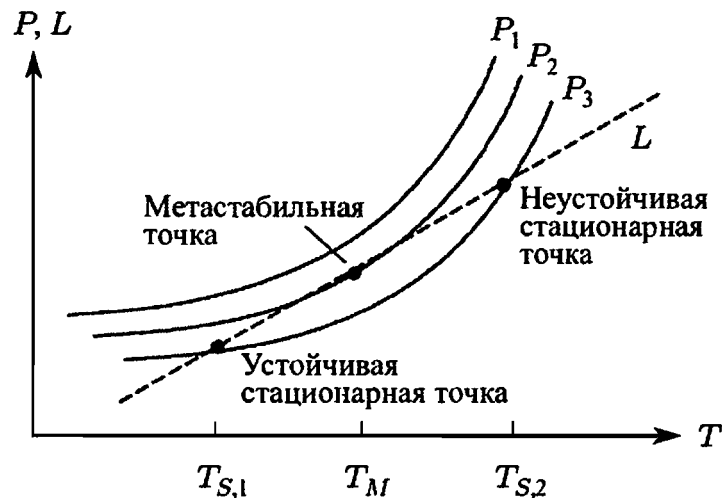


Рис. 10.1. Схематическая иллюстрация температурных зависимостей тепловыделения P (сплошные линии) и теплопотерь L (пунктир)

Рассмотрим вначале кривую P_3 . Когда она пересекает кривую L , тепловыделение и потери тепла равны. Такие точки пересечения называются стационарными. Наблюдаются две стационарные точки ($T_{S,1}$ и $T_{S,2}$). Если система имеет температуру $T < T_{S,1}$, то преобладает выделение тепла и температура системы возрастает до тех пор, пока выделение тепла не будет скомпенсировано потерями тепла, т.е. пока не будет достигнута температура $T_{S,1}$. Для температур $T_{S,1} < T < T_{S,2}$ преобладают потери тепла; система остывает до тех пор, пока не достигнет стационарного состояния $T = T_{S,1}$. Точка $T = T_{S,1}$ называется устойчивой стационарной точкой, а точка $T = T_{S,2}$ — неустойчивой стационарной точкой.

Если система имеет температуру $T > T_{S,2}$, преобладает тепловыделение. Температура системы возрастает, еще больше ускоряет химическую реакцию, и происходит тепловой взрыв.

Точка $T = T_M$ является метастабильной точкой. Любое отклонение температуры от значения $T = T_M$ заставляет систему изменяться. Бесконечно малое возрастание температуры приводит ко взрыву,

в то время как бесконечно малое уменьшение температуры снижает скорость тепловыделения сильнее, чем скорость теплопотерь, так что система эволюционирует к устойчивой стабильной точке $T_{S,1}$.

Как можно видеть из рис. 10.1, существуют кривые (например, P_1), которые не пересекаются с линией L , описывающей теплопередачу. В этом случае стационарная точка отсутствует и тепловыделение всегда превышает скорость охлаждения; система взрывается при любых начальных температурах. Для адиабатических систем теплопередача равна нулю и, таким образом, любая экзотермическая адиабатическая система будет взрываться. Кроме того, из рис. 10.1 видно, что существует критическая кривая тепловыделения (P_2), которая пересекается с кривой L только в одной точке.

10.2. Тепловой взрыв: анализ Франк-Каменецкого

Анализ теплового взрыва Франк-Каменецкого (1955) расширяет анализ теплового взрыва Семенова путем замены закона Ньютона для теплопередачи (10.4) на более реалистичный закон Фурье, который допускает перенос энергии в системе к стенкам сосуда. Как следствие температура в системе не однородна. Для простоты рассмотрение ограничено одномерной геометрией (плоской, цилиндрической и сферической). Используя соотношение (8.2), перепишем уравнение сохранения энергии для одностадийной реакции $F \rightarrow P$ в виде

$$\frac{\lambda}{r^i} \frac{d^2 r^i T}{dr^2} = \rho A (h_P - h_F) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (10.6)$$

Показатель степени i в формуле (10.6) дает возможность рассмотрения трех одномерных геометрий: $i = 0$ для плоской геометрии бесконечной пластины, $i = 1$ для цилиндрической геометрии (зависимость только от радиуса цилиндра) и $i = 2$ для сферической геометрии (зависимость только от радиуса сферы). Эти различные геометрии показаны на рис. 10.2.

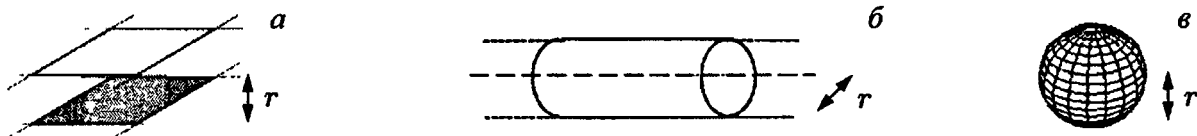


Рис. 10.2. Одномерные геометрии: а) плоская геометрия; б) цилиндрическая геометрия бесконечного цилиндра; в) сферическая геометрия

Удобно преобразовать уравнение (10.6), введя безразмерные переменные. Для температуры безразмерная переменная может быть представлена в виде

$$\theta = \frac{E}{RT_c^2} (T - T_c),$$

где T_c — температура стенки, которая в нашем случае предполагается постоянной. Радиус r делится на полный радиус r_0 исследуемой системы; таким образом, $\tilde{r} = r/r_0$. Кроме того, пусть $1/\varepsilon$ обозначает безразмерную энергию активации ($\frac{1}{\varepsilon} = \frac{E}{RT_c}$), а δ — константу, которая характеризует систему и дается выражением

$$\delta = \frac{h_P - h_F}{\lambda} \frac{E}{RT_c^2} \rho r_0^2 A \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right). \quad (10.7)$$

Используя эти определения, получаем достаточно простое дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2\theta}{d\tilde{r}^2} + \delta \exp\left(\frac{\theta}{1 + \varepsilon\theta}\right) = 0, \quad (10.8)$$

с граничными условиями $\theta = 0$ для $\tilde{r} = 1$ (постоянная температура на поверхности) и $\frac{d\theta}{d\tilde{r}} = 0$ для $\tilde{r} = 0$ (градиент температуры равен нулю в центре сосуда; граничные условия симметрии).

В принципе, можно показать (не в данной книге), что это дифференциальное уравнение имеет стационарные решения, только если величина δ меньше некоторой критической величины $\delta_{\text{крит}}$. Величина $\delta_{\text{крит}}$ зависит от геометрии и равна $\delta_{\text{крит}} = 0,88$ для плоской геометрии, $\delta_{\text{крит}} = 2$ для цилиндрической геометрии, $\delta_{\text{крит}} = 3,32$ для сферической геометрии. При $\delta > \delta_{\text{крит}}$ происходит тепловой взрыв, при $\delta < \delta_{\text{крит}}$ имеет место стабильное поведение (см. [Frank-Kamenetskii, 1955]). Если характерные величины реакционной системы известны (h_P , h_F , ρ , A , λ), то можно вычислить температуру стенки T_c для реакционных сосудов различных размеров r_0 , при которой система стабильна и теплового взрыва не происходит.

Недостатком анализа теплового взрыва по Франк-Каменецкому является допущение о том, что реагенты не расходуются. Улучшения данного подхода связаны главным образом с отказом от этого предположения (например, [Boddington et al., 1983; Kordylewski, Wach, 1982]).

Основной полученный здесь результат заключается в следующем: для воспламенения необходимо, чтобы выделение тепла в процессе химических реакций в системе было больше, чем скорость теплопереноса из системы в окружающее пространство.

10.3. Самовоспламенение: пределы воспламенения

Очевидно, что вопрос о том, при каких температуре, давлении и составе смеси возможно ее воспламенение, является очень важным (например, при рассмотрении условий безопасности, процессов

воспламенения в двигателях и т.д.). Так, если смесь водорода с кислородом поместить в нагретый сосуд, то при определенной величине температуры и давления наблюдается спонтанный взрыв после определенной задержки воспламенения, которая часто называется периодом индукции (это время может быть очень большим и составлять несколько часов или быть очень коротким и составлять несколько микросекунд).

При других условиях происходит лишь медленная реакция. Рассматриваемые явления демонстрирует $(p-T)$ -диаграмма теплового взрыва; на этой диаграмме области, в которых происходит воспламенение смеси, разделены кривой с областями, в которых воспламенения смеси не происходит (рис. 10.3). На рисунке показаны экспериментальные результаты (точки) и результаты численного моделирования (кривые) для стехиометрической смеси водорода с кислородом [Maas, Warnatz, 1988].

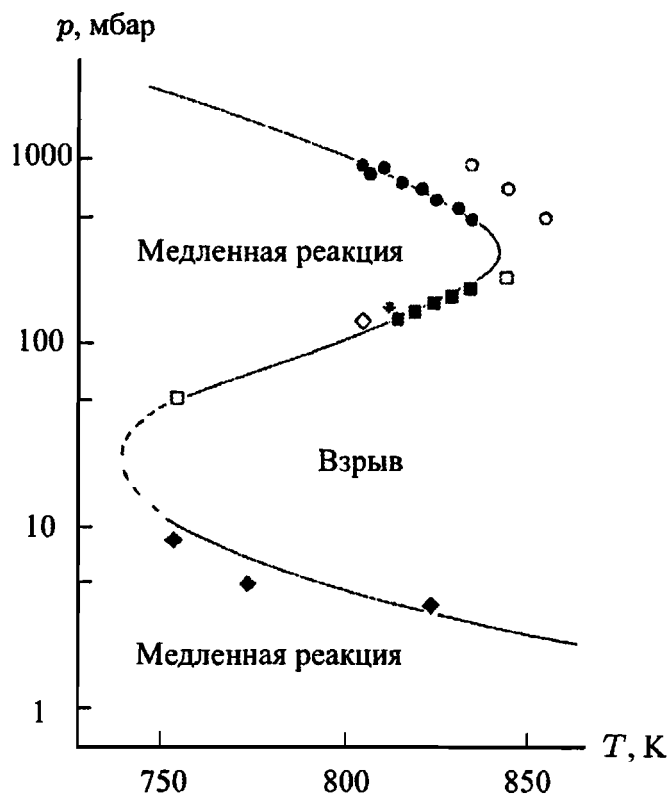
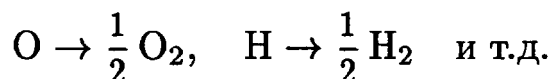


Рис. 10.3. Пределы воспламенения в водородно-кислородной смеси ($(p-T)$ -диаграмма пределов теплового взрыва); точки — результаты экспериментов, линии — результаты численного моделирования [Maas, Warnatz, 1988]

Пределы воспламенения (или пределы теплового взрыва) были открыты в двадцатых годах двадцатого столетия. Детальное численное моделирование, при котором решается полная система нестационарных уравнений сохранения, стало возможным лишь в восьмидесятые годы (см., например, [Maas, Warnatz, 1988]). Моделирование показывает, что для объяснения результатов экспериментов одних только

газофазных химических реакций недостаточно. Согласия можно достичь, если включить в рассмотрение реакции на поверхности реакционного сосуда. Поверхностные (или гетерогенные) реакции представляют собой процесс рекомбинации радикалов, который моделируется при помощи неэлементарных реакций (см. § 6.7):

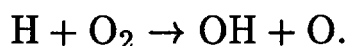


Хотя количественное определение пределов теплового взрыва достаточно сложно, процессы, лежащие в основе этого явления, можно легко понять на качественном уровне (рис. 10.3).

При температуре 800 К и при низком давлении ($p < 5$ мбар) рассматриваемая смесь водорода и кислорода не воспламеняется. Активные компоненты (радикалы), образующиеся в газовой фазе за счет химических реакций, диффундируют к стенкам сосуда, на которых они рекомбинируют с образованием стабильных продуктов. Из-за низкого давления диффузия происходит очень быстро, поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален плотности (см. (5.21)). Таким образом, воспламенения смеси не происходит, хотя медленная реакция продолжается.

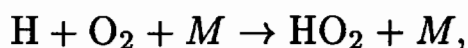
Когда давление повышается и становится больше определенного значения (первый предел воспламенения), наблюдается спонтанное воспламенение, так как приведенная скорость диффузии радикалов к стенке реакционного сосуда ($D \propto p^{-1}$), на которой они гибнут, становится меньше скорости образования радикалов в газовой фазе. Первый предел воспламенения сильно зависит от химической природы поверхности реакционного сосуда, поскольку этот предел есть результат конкуренции одновременно протекающих процессов разветвления цепей в газовой фазе и гибели цепей на поверхности. На такую чувствительность к материалу поверхности указывает то обстоятельство, что различным материалам стенки реакционного сосуда (например, стекло, железо, медь, палладий) отвечают различные пределы воспламенения.

Для давлений выше 100 мбар (для той же температуры 800 К) воспламенения не наблюдается. Второй предел воспламенения обусловлен конкуренцией процессов разветвления цепей и гибели цепей в газовой фазе. При низких давлениях атомы водорода реагируют с молекулярным кислородом в наиболее важной стадии разветвления цепи:



Продукты этой реакции разветвления цепи (ОН и О) быстро реагируют с молекулами горючего с образованием атомов водорода Н, которые затем вступают в приведенную выше реакцию разветвления цепей с образованием новых радикалов. Концентрация радикалов возрастает экспоненциально, что собственно и является причиной взрыва. С реакцией разветвления цепи конкурирует следующая реакция

с участием трех частиц:



в которой образуется относительно малоактивный радикал HO_2 ; эта реакция (которая почти не зависит от температуры) по сути дела является реакцией гибели цепи. Как и для любой тримолекулярной реакции, ее скорость возрастает с ростом давления быстрее, чем скорость конкурирующих бимолекулярных реакций. При некотором давлении скорость тримолекулярной реакции будет превышать скорость конкурирующей бимолекулярной реакции. Эта конкуренция и объясняет второй предел теплового взрыва.

При еще более высоких давлениях снова наблюдается предел воспламенения. Этот третий предел воспламенения является термическим и обусловлен конкуренцией между тепловыделением в химических реакциях $\sum h_j r_j$ и потерями тепла в стенку реакционного сосуда (см. § 10.1 и 10.2). Тепловыделение в единице объема возрастает с ростом давления и при высоких давлениях наблюдается переход к тепловому взрыву.

Как следует из приведенных выше рассуждений, пределы воспламенения обусловлены существенно нелинейными процессами; исследование процессов воспламенения внесло существенный вклад в общее понимание процессов горения.

Пределы воспламенения наблюдаются не только в водородно-кислородных смесях, но и во всех углеводородно-кислородных смесях. Из-за дополнительных химических процессов (например, образования перекисных соединений) пределы воспламенения этих смесей носят более сложный характер (рис. 10.4), особенно в области третьего предела воспламенения (см., например, [Warnatz, 1981c]).

Можно найти области, в которых смесь воспламеняется после воздействия коротких световых импульсов (многостадийное воспламенение) или в которых происходит горение при низких температурах (холодные пламена). В этом случае воспламенение ингибируется химическими реакциями. Например, в метано-кислородной смеси происходят следующие реакции:

- 1) $\bullet\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\bullet$;
- 2) $\text{CH}_3\text{O}_2\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \bullet\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\bullet + \bullet\text{OH}$.

В принципе, эти три реакции составляют разветвленно-цепной механизм, который ведет к воспламенению. Однако увеличение температуры сдвигает равновесие реакции 1. При более высоких температурах радикалы $\text{CH}_3\text{O}_2\bullet$ распадаются и стадия разветвления цепи 3 больше не подпитывается начальной реакцией 1 (эта неспособность к разветвлению при повышении температуры называется вырожденным разветвлением). Похожие процессы наблюдаются и для других углеводородов (как это будет обсуждаться в гл. 16 в контексте пробле-



Рис. 10.4. Пределы воспламенения ($(p-T)$ -диаграмма пределов воспламенения) для углеводородов (схематическое представление) [Warnatz, 1981c]

мы стука в двигателях). Подробное рассмотрение детального механизма реакций, описывающего пределы воспламенения, можно найти в работе [Bamford, Tipper, 1977].

10.4. Самовоспламенение: время задержки воспламенения

Было обнаружено, что в то время как в процессах чисто термического воспламенения (см. § 10.1 и 10.2) температура повышается сразу же после начала процесса, при тепловом взрыве водородно-воздушных смесей рост температуры и, следовательно, взрывной процесс происходят только после определенного периода индукции (времени задержки воспламенения) (рис. 10.5). Задержка воспламенения характерна для радикально-цепных взрывных процессов (химические реакции, которые составляют основу разветвленно-цепного механизма, обсуждались в § 7.5).

В течение периода индукции концентрация радикалов возрастает с экспоненциальной скоростью. Однако при этом количество израсходованного горючего и, следовательно, количество выделившейся энергии слишком малы для того, чтобы быть измеренными. Таким образом, в течение периода индукции в системе протекают важные

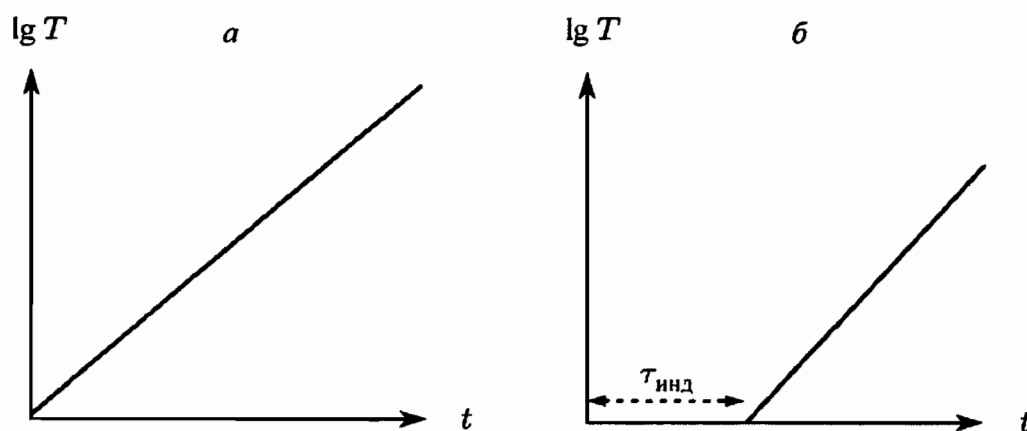


Рис. 10.5. Упрощенные зависимости от времени логарифма температуры смеси для случаев: а) термического и б) разветвленно-цепного взрывных процессов в адиабатической системе

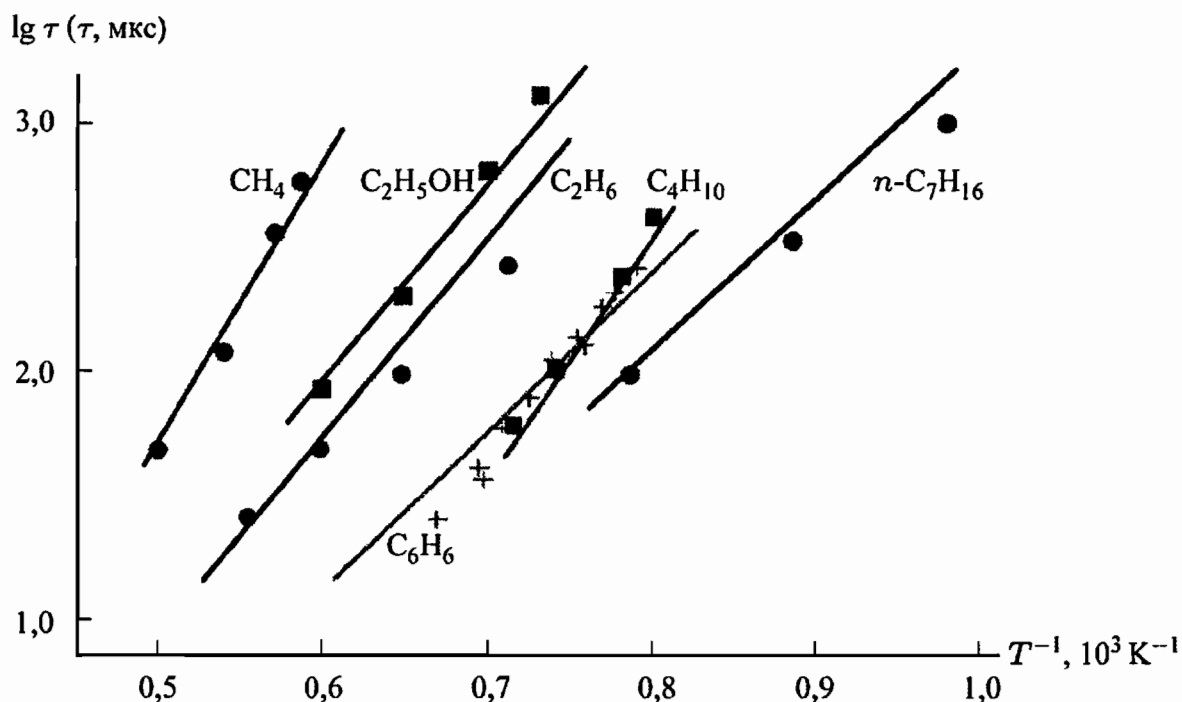


Рис. 10.6. Расчетные (линии) и экспериментально измеренные (точки) времена задержки воспламенения в различных углеводородно-воздушных смесях [Warnatz, 1993]

химические реакции (разветвление цепей, образование радикалов), а температура системы остается почти постоянной.

Наконец концентрация радикалов становится достаточной для того, чтобы прореагировала значительная доля горючего, и наступает быстрое воспламенение. Точное определение периода индукции зависит от используемого критерия (расход горючего, образование CO , образование OH , рост давления в сосуде постоянного объема, повышение температуры в адиабатическом сосуде и т.д.).

Из-за того, что элементарные реакции, происходящие во время периода индукции, зависят от температуры, период индукции имеет сильную температурную зависимость. Это показано на рис. 10.6 для

нескольких углеводородно-воздушных смесей (точки обозначают результаты экспериментов, кривые — результаты расчетов). Можно видеть, что время задержки воспламенения экспоненциально зависит от обратной температуры:

$$\tau = A \exp(B/T),$$

что отражает температурную зависимость (закон Аррениуса) элементарных реакций, происходящих во время периода индукции.

10.5. Зажигание, минимальная энергия зажигания

Процесс, в котором смесь, не воспламеняющаяся сама по себе, воспламеняется локально при помощи внешнего источника, называется зажиганием. При зажигании обычно нагревается небольшой объем смеси. Внутри этого объема происходит самовоспламенение с последующим распространением пламени в несгоревшую (свежую) смесь. Знание минимальной энергии зажигания, т.е. минимальной энергии, необходимой для локального воспламенения смеси, особенно важно с точки зрения проблем безопасности.

Из-за повсеместного использования двигателей с искровым зажиганием существует обширная литература, в которой описывается процесс зажигания для широкого диапазона температур, давлений и составов горючей смеси (см., например, [Heuwood, 1988]). Исследование искрового зажигания осложняется процессами в непосредственной близости от поджигающего электрода, в связи с чем возникают вопросы о химии на поверхности и плохо контролируемых скоростях охлаждения в возникающем очаге пламени. Кроме того, не совсем ясно, какая доля энергии искры идет на повышение локальной температуры, а какая — на генерацию активных радикалов непосредственно за счет электронного удара.

Лазерная экспериментальная установка, показанная на рис. 10.7, спроектирована для исследования зажигания без применения искры или электродов. Установка для измерения минимальной энергии зажигания состоит из цилиндра, в котором происходит воспламенение при помощи микросекундного импульса от коаксиального инфракрасного лазера. Установка является почти одномерной с радиальным распространением пламени. Энергию светового импульса можно измерить до и после прохождения им измерительной ячейки, разность этих энергий и будет равна энергии зажигания. Относительно малая энергия инфракрасных фотонов гарантирует, что энергия поступает на термические моды колебаний молекул компонентов, а не на прямое образование свободных радикалов. Кроме того, распространение пламени можно наблюдать оптическими методами [Raffel et al., 1985].

На рис. 10.8 показаны результаты численного моделирования для лазерного нагрева озона в озono-кислородной смеси. При лазерном

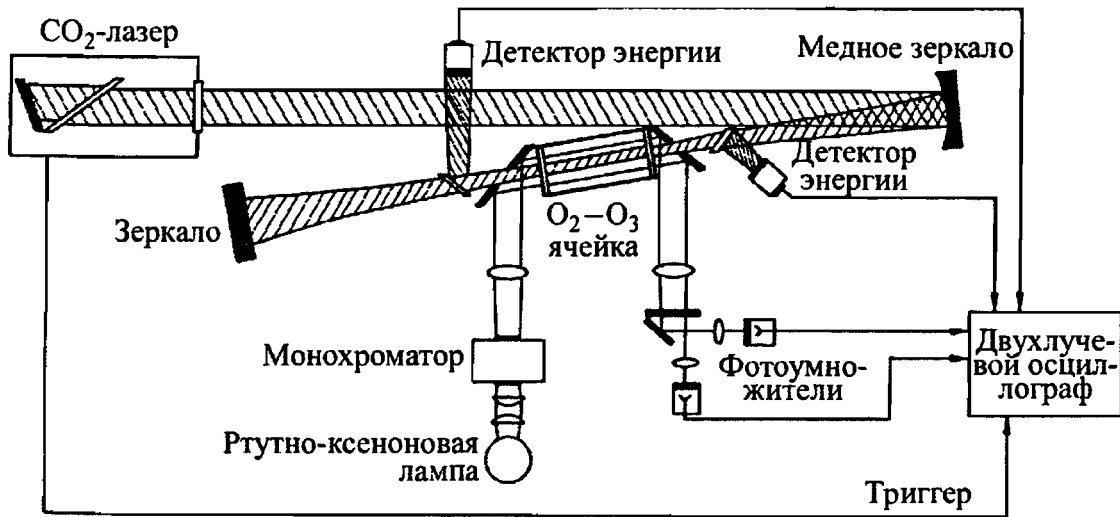


Рис. 10.7. Схема экспериментальной установки для определения минимальной энергии воспламенения, когда энергия подводится в виде импульса инфракрасного лазера [Raffel et al., 1985]

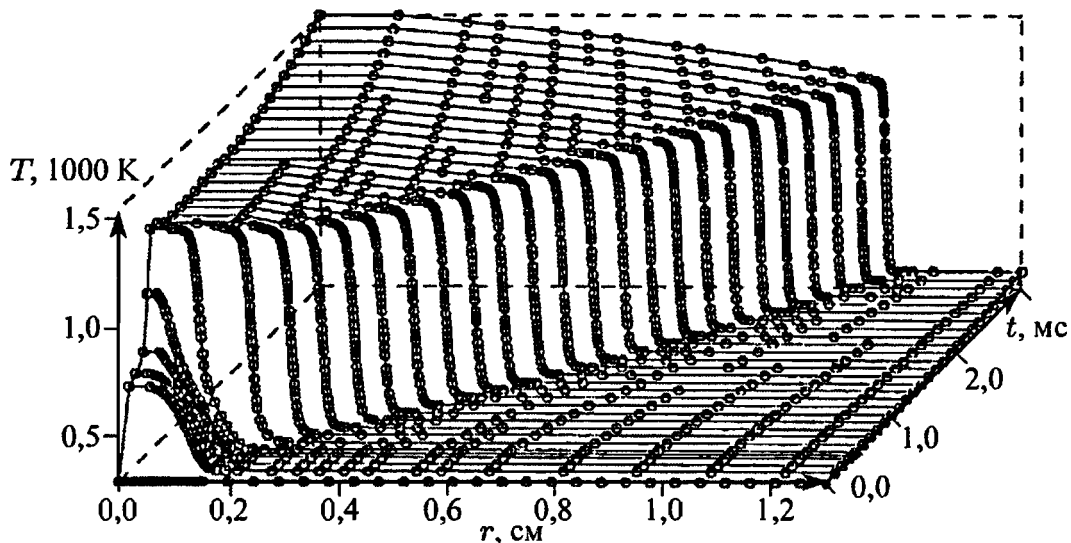


Рис. 10.8. Расчетные профили температуры для воспламенения смеси O₂-O₃ [Raffel et al., 1986]

нагреве озон реагирует с образованием кислорода и с выделением энергии. На графике отложена температура в зависимости от радиуса в цилиндрическом сосуде (радиус сосуда равен 13 мм) для разных времен. Лазерный луч, который имеет диаметр около 3 мм, нагревает смесь до температуры порядка 700 K вдоль оси цилиндра ($r = 0$). После периода индукции, равного ~ 300 мкс, наблюдается воспламенение, приводящее к подъему температуры до 1400 K. Впоследствии наблюдается небольшой подъем температуры реагентов за счет сжатия, вызванного расширяющимися продуктами реакции (детали можно найти в работе [Maas, Warnatz, 1988]).

Точки на рис. 10.8 представляют собой пространственную сетку, которая использовалась для получения численного решения системы дифференциальных уравнений в частных производных (см. гл. 8). Можно видеть, что сетка адаптирована к конкретной физической за-

даче. Это значит, что в тех областях, где градиенты велики (например, на фронте пламени), используется много узловых точек сетки, а в областях, где градиенты малы, используется лишь несколько узловых точек (например, за фронтом пламени, где почти ничего не происходит). Сравнение измерений и расчетов показало (рис. 10.9), что минимальные энергии зажигания отличаются менее, чем на $\sim 20\%$ [Arnold et al., 1990b; Maas, 1990]. Степень совпадения в этом случае гораздо выше, чем обычно достигается при моделировании искрового зажигания.

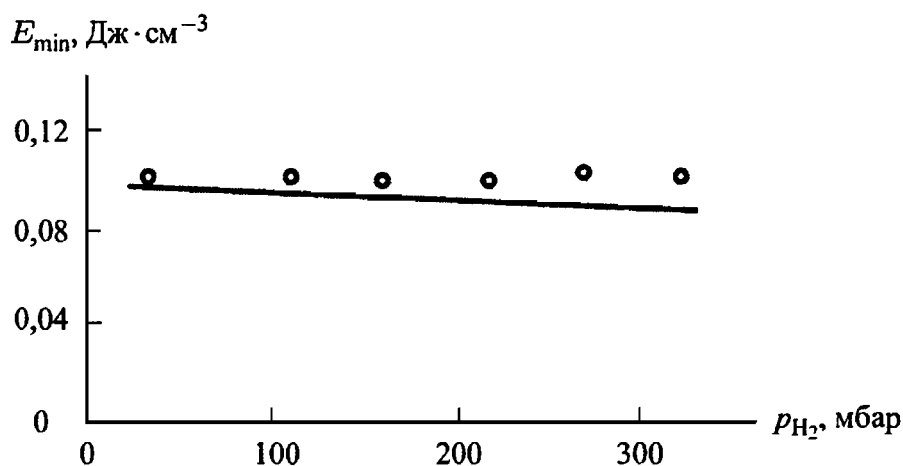


Рис. 10.9. Сравнение экспериментально измеренных (точки, [Arnold et al., 1990 b]) и расчетных (линии, [Maas, 1990]) минимальных плотностей энергии воспламенения в смесях $H_2-O_2-O_3$ для различных парциальных давлений водорода H_2 ; $p(O_2) = 261$ мбар, $p(O_3) = 68$ мбар

Для зажигания применимо понятие минимальной температуры зажигания (соответствующей минимальной энергии зажигания). Для того чтобы воспламенить систему, небольшой объем смеси нужно нагреть до достаточно высокой температуры. Необходимая для этого энергия пропорциональна величине давления (изменение удельной теплоемкости на единицу объема; рис. 10.10) и объему нагреваемой смеси (изменение количества смеси, которое необходимо нагреть; рис. 10.11), но почти не зависит от длительности зажигания для достаточно коротких времен воспламенения. На рис. 10.12 показана зависимость минимальной энергии зажигания от состава смеси для водородно-кислородной смеси. Как для очень низкой, так и для очень высокой концентрации водорода воспламенение невозможно. Внутри пределов воспламенения минимальная энергия зажигания почти не зависит от состава смеси.

Для малых радиусов минимальная энергия зажигания возрастает с ростом содержания водорода, что снова вызвано теплопроводностью и диффузией (быстрая диффузия легких атомов и молекул водорода из объема воспламенения).

Отклонения от такого поведения наблюдаются для небольших объемов воспламенения, больших времен действия источника зажигания

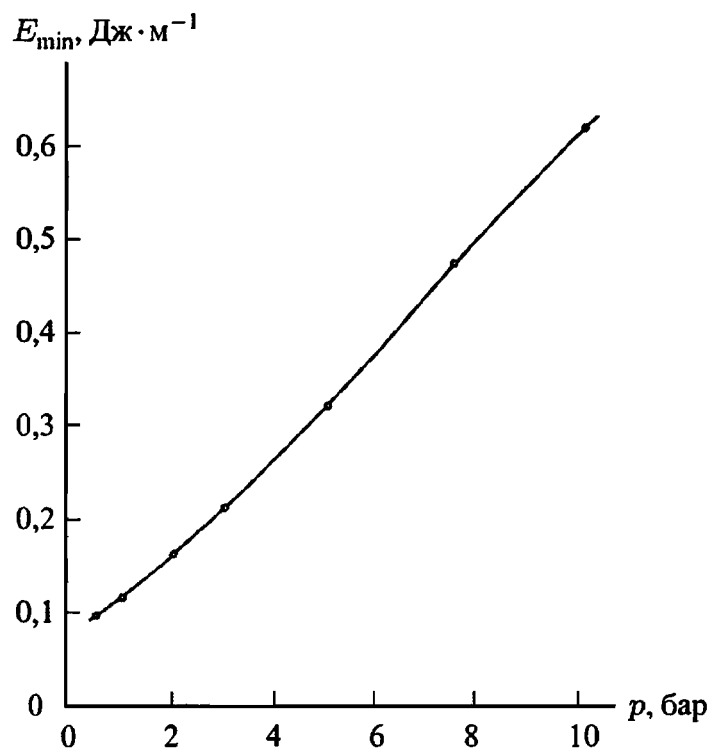


Рис. 10.10. Вычисленные минимальные энергии зажигания в стехиометрических водородно-кислородных смесях в зависимости от давления; время действия источника зажигания — 0,1 мс, его радиус — 0,2 мм; начальная температура — 298 К; цилиндрическая геометрия [Maas, Warnatz, 1988]

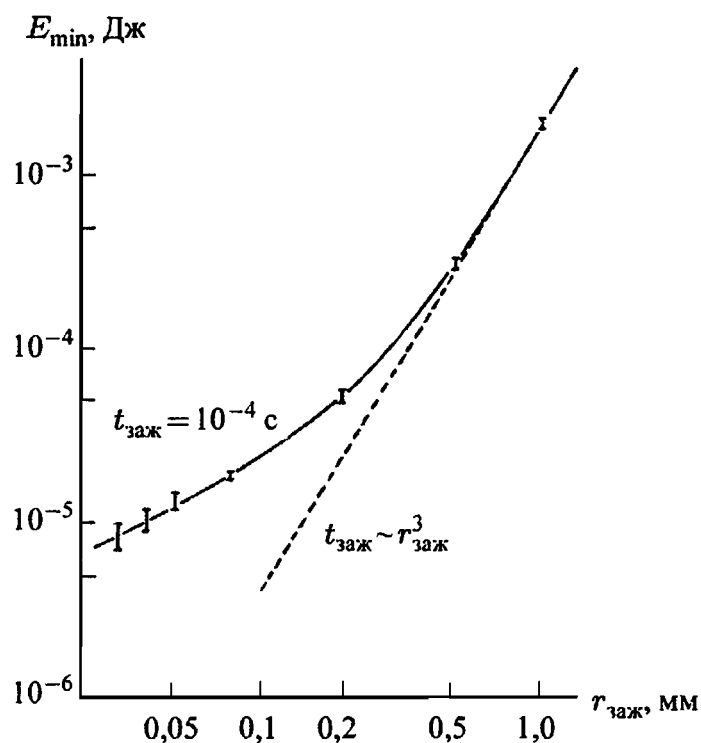


Рис. 10.11. Вычисленные минимальные энергии зажигания (сплошная линия) в стехиометрической водородно-кислородной смеси в зависимости от радиуса источника зажигания; сферическая геометрия; время действия источника зажигания — 0,1 мс; давление — 1 бар; начальная температура — 298 К [Maas, Warnatz, 1988]

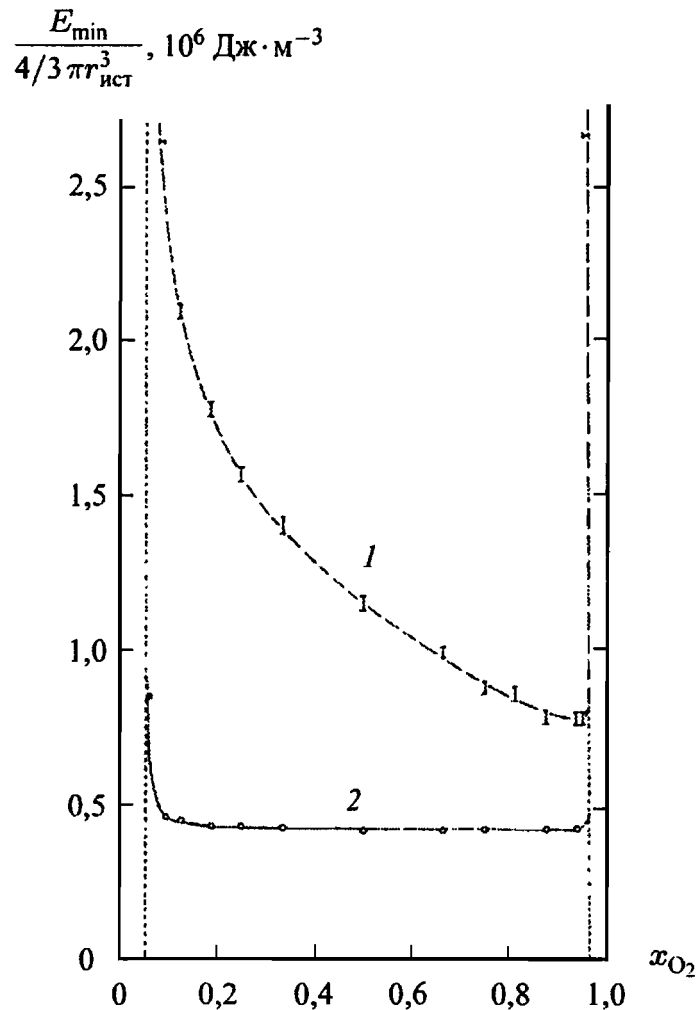


Рис. 10.12. Вычисленные минимальные энергии зажигания в водородно-кислородных смесях в зависимости от состава смеси (пространственно однородное давление, начальное давление — 1 бар; начальная температура — 298 К; время действия источника зажигания — 0,1 мс) для двух различных радиусов источника зажигания: 1 — 0,2 мм, 2 — 1,0 мм)

и низких давлений, так как в этих случаях диффузия и теплопроводность становятся важными. Следовательно, минимальная энергия зажигания возрастает за счет диффузии активных частиц или теплопроводности из объема воспламенения [Maas, Warnat, 1988]. Рисунки построены по результатам численного моделирования процессов воспламенения в водородно-кислородных смесях в сферическом и цилиндрическом сосудах. Во всех случаях использовалась кинетическая схема реакций для водородно-кислородной смеси, описанная в гл. 6.

10.6. Искровое зажигание

Рассмотренные выше проблемы (пределы воспламенения, самовоспламенение и минимальная энергия зажигания) играют важную роль в процессе искрового зажигания, которое само является очень актуальной темой в связи с его применением в двигателях внутреннего сгорания, а также с проблемами безопасности [Xu et al., 1994]. Искра

приблизительно цилиндрически симметрична, и процесс искрового зажигания можно описать в двумерном случае. Для получения однозначных условий необходимо обеспечить однородность электрического разряда и достаточно медленное его развитие. На рис. 10.13 приведены результаты измерений концентрации радикалов ОН при помощи двумерной ЛИФ-спектроскопии (см. гл. 2) [Xu et al., 1994].

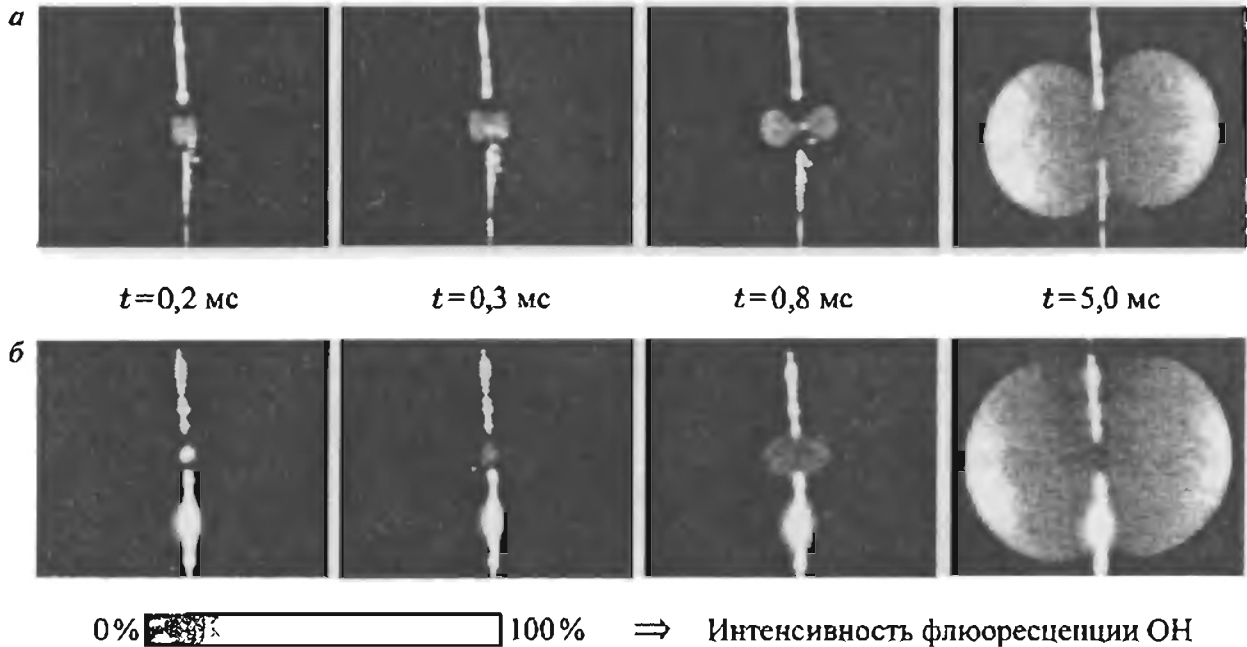


Рис. 10.13. Развитие во времени очага пламени при искровом зажигании в смеси 11% CH_3OH -воздух; энергия зажигания $E_{\text{зак}} = 1,6$ мДж, время действия искры $t_{\text{зак}} = 35$ мкс; $p = 600$ мбар; расстояние между электродами: а) $d = 3$ мм; б) $d = 2$ мм; электроды можно видеть благодаря ультрафиолетовой флюоресценции

Эти эксперименты (вместе с результатами двумерного численного моделирования; см. [Maas, Warnatz, 1989]) должны позволить выработать критерий зажигания/отсутствие зажигания в двигателях внутреннего сгорания для использования при численном моделировании таких двигателей. Для заданного эквивалентного отношения смеси тушение может быть обусловлено недостаточной энергией зажигания или деформацией фронта пламени в случае неоднородного поля потока (см. § 14.4). Кроме того, прослеживается влияние расстояния между электродами на искру (благодаря лучшему теплоотводу для меньших расстояний между электродами).

10.7. Детонация

Проблему детонации мы затронем лишь очень кратко. Детальное обсуждение этой интересной и важной проблемы можно найти, например, в книге [Williams, 1984]. Обычное распространение пламени

и быстрое горение обусловлены химическими реакциями, которые поддерживают градиенты концентраций, и процессами молекулярного переноса, которые заставляют эти градиенты перемещаться в пространстве. В отличие от этих процессов, распространение детонации обусловлено волной давления, которая поддерживается химическими реакциями и сопутствующим выделением тепла. Характерным свойством детонации является скорость распространения детонационной волны (обычно более чем 1000 м/с), которая гораздо больше скорости распространения пламени (обычно 0,5 м/с). Одной из главных причин высокой скорости распространения детонации $v_{\text{дет}}$ является высокая скорость звука в сгоревших газах.

Скорость распространения детонационной волны $v_{\text{дет}}$, плотность ρ_b и давление p_b сгоревших газов можно вычислить по теории Чепмена-Жуге (см. [Hirschfelder et al., 1964]). Они зависят от давления p_u и плотности ρ_u несгоревших газов, от удельной теплоты реакции q и от величины γ , которая является отношением теплоемкостей при постоянных объеме и давлении ($\gamma = c_p/c_v$). В результате получаем следующие уравнения:

$$v_{\text{дет}} = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)q}, \quad (10.9)$$

$$\frac{\rho_b}{\rho_u} = \frac{\gamma + 1}{\gamma}, \quad (10.10)$$

$$\frac{p_b}{p_u} = 2(\gamma - 1) \frac{q\rho_u}{p_u}. \quad (10.11)$$

Сравнение результатов расчетов и экспериментальных измерений приведено в табл. 10.1 ($p_u = 1$ бар, $T_u = 291$ К).

Т а б л и ц а 10.1

Скорости распространения детонационной волны, температуры и давления при детонации водородно-кислородных смесей [Gaydon, Wolfhard, 1979]

Смесь	p_b , бар	T_b , К	$v_{\text{дет}}$ (расч.), м · с ⁻¹	$v_{\text{дет}}$ (эксп.), м · с ⁻¹
2H ₂ + O ₂	18,05	3583	2806	2819
2H ₂ + O ₂ + 5N ₂	14,39	2685	1850	1822

Вопрос о том, возможен ли переход от быстрого горения (дефлаграции) к детонации очень важен для многих практических приложений. Математическое моделирование позволяет анализировать такие процессы для простых геометрий. На рисунках 10.14 и 10.15 показан переход к детонации в водородно-кислородной смеси. Дефлаграция ускоряется и переходит в детонацию.

Процессы, приводящие к возникновению детонации, выходят за рамки данной книги. Достаточно отметить, что детонационные волны — не плоские; экспериментально наблюдается образование ячеи-

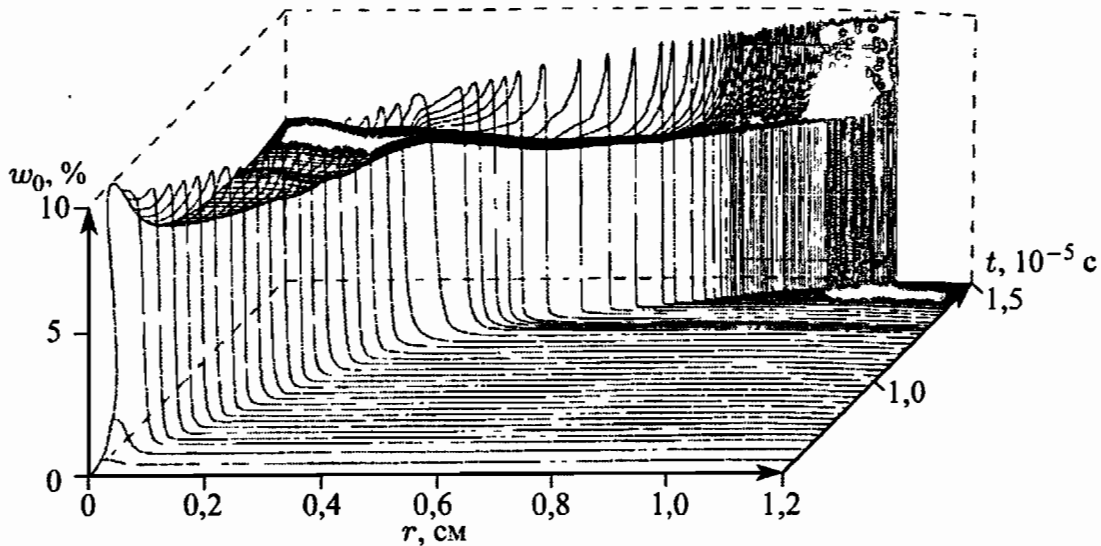


Рис. 10.14. Массовые доли атомов кислорода при формировании детонационной волны в водородно-кислородной смеси при начальном давлении 2 бар [Goyal et al., 1990 a, b]. Процесс распространения пламени вызван нагревом небольшой области смеси в районе $r = 0$, что ведет к самовоспламенению в этой области и затем к распространению пламени

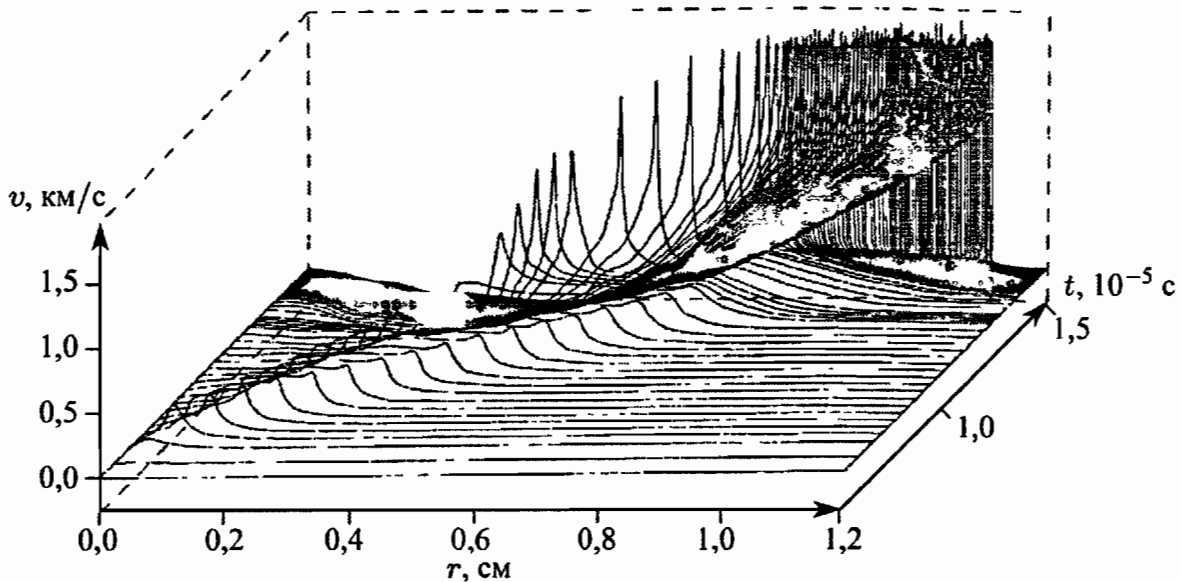


Рис. 10.15. Профили скорости во время формирования детонационной волны в водородно-кислородной смеси H_2-O_2 при начальном давлении 2 бар [Goyal et al., 1990 a, b]

стой структуры детонационного фронта. В качестве введения в обширную литературу по детонации можно порекомендовать [Orpenheim et al., 1963; Edwards, 1969; Chue et al., 1993; He et al., 1995].

10.8. Задачи

Задача 10.1. Рассмотрим одностадийную реакцию $F \rightarrow P$. Согласно теории Зельдовича теплового воспламенения стационарные состояния в реагирующей газовой смеси в сосуде объемом V_B существуют только

в случае, если скорость тепловыделения, даваемая выражением

$$\dot{q}_P = M_F c_{F,0} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (h_F - h_P) V_B,$$

в реакции равна скорости теплопередачи $\dot{q}_L = \chi S(T - T_c)$ в окружающее пространство. Здесь $c_{F,0}$ — концентрация горючего до реакции, χ — коэффициент теплоотдачи, T_c — температура стенки реакционного сосуда, V_B — объем реакционного сосуда, S — площадь поверхности реакционного сосуда.

а) Какое дополнительное условие выполняется для предела воспламенения (т.е. для точки, в которой существует одно стационарное состояние)? Какие переменные неизвестны?

б) Для того чтобы определить температуру воспламенения $T_{\text{зж}}$ газовой смеси, последняя помещается в сосуд с переменной температурой стенок T_c . Температура стенки повышается, и при $T_c = 900$ К наблюдается воспламенение. Какова температура воспламенения, если энергия активации $E = 167,5$ кДж/моль?

УРАВНЕНИЯ НАВЬЕ–СТОКСА ДЛЯ ТРЕХМЕРНЫХ РЕАГИРУЮЩИХ ПОТОКОВ

В предыдущих главах рассматривались уравнения сохранения для одномерных пламен, обсуждались методы их решения и были представлены некоторые результаты расчетов. В этой главе будут получены общие трехмерные уравнения сохранения массы, энергии и импульса. Это уравнения Навье–Стокса для реагирующих потоков.

11.1. Уравнения сохранения

Рассмотрим элемент Ω произвольной формы трехмерного пространства, площадь поверхности которого равна $\partial\Omega$ (рис. 11.1).

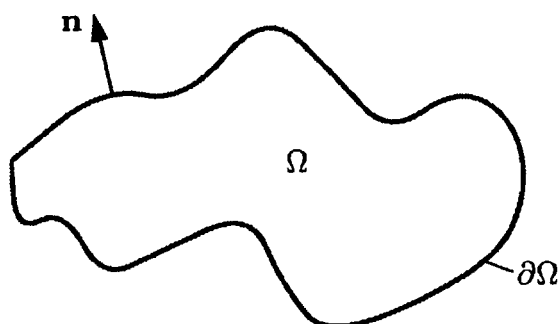


Рис. 11.1. Схема процессов в элементе объема Ω с площадью поверхности $\partial\Omega$

Экстенсивная переменная $F(t)$ может быть вычислена путем интегрирования плотности $f(\mathbf{r}, t) = dF/dV$ этой величины по элементу объема Ω . Получаем

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\mathbf{r}, t) dV, \quad (11.1)$$

где t — время, \mathbf{r} — вектор пространственного положения точки, dV — дифференциал элемента объема. Изменение экстенсивной переменной $F(t)$ может быть обусловлено различными процессами; приведем их полный перечень (\mathbf{n} — единичный вектор, перпендикулярный поверхности элемента объема, dS — дифференциал элемента поверхности; рис. 11.1).

1. Изменение, вызванное потоком $\Phi_f \mathbf{n} dS$ сквозь поверхность $\partial\Omega$ (например, диффузией, теплопроводностью, переносом импульса, кон-

векцией и т.д.). Плотность потока Φ_f описывает количество величины F , переносимое в единицу времени сквозь единичную поверхность.

2. Изменение, вызванное источником q_f (например, химической реакцией) в элементе объема, где q_f — количество величины F , образующееся в единицу времени в единице объема.

3. Изменение, вызванное далекодействующими процессами s_f (например, радиацией, гравитацией, кулоновским притяжением), воздействующими на элемент объема Ω из окружающего пространства, где s_f — количество величины F , образующееся в единице объема.

Полный баланс переменной F можно получить путем интегрирования потока по поверхности $\partial\Omega$ и путем интегрирования членов-источников по объему рассматриваемого элемента Ω :

$$\int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{\partial\Omega} \Phi_f \mathbf{n} dS = \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV, \quad (11.3)$$

где используется следующее простое соотношение:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV.$$

С помощью интегрального закона Гаусса (см. справочники по математике) интеграл по поверхности, описывающий изменение величины F за счет потока $\Phi_f \mathbf{n} dS$, может быть заменен на интеграл по объему:

$$\int_{\partial\Omega} \Phi_f \mathbf{n} dS = \int_{\Omega} \operatorname{div} \Phi_f dV. \quad (11.4)$$

Тогда находим

$$\int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{\Omega} \operatorname{div} \Phi_f dV = \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV. \quad (11.5)$$

Теперь рассмотрим бесконечно малый элемент объема и устремим его величину к нулю ($\Omega \rightarrow 0$). В результате получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \Phi_f = q_f + s_f. \quad (11.6)$$

Из этого общего уравнения можно вывести уравнения сохранения полной массы, энергии, импульса и массы компонентов [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Bird et al., 1960].

11.1.1. Уравнение сохранения полной массы. Если экстенсивная переменная F является полной массой системы ($F = m$), то плотность f совпадает с массовой плотностью ρ . Плотность потока массы Φ_f равна произведению локальной скорости потока \mathbf{v} и массовой плотности ρ . Поскольку масса не может ни образовываться, ни

исчезать в химических реакциях, члены-источники или дальнедействующие члены отсутствуют; в результате получаем

$$\begin{aligned} f_m &= \rho, \\ \Phi_m &= \rho \mathbf{v}, \\ q_m &= 0, \\ s_m &= 0. \end{aligned}$$

Подстановка в (11.6) приводит к уравнению

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (11.7)$$

Это уравнение обычно называется уравнением сохранения массы или уравнением неразрывности [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Bird et al., 1960].

11.1.2. Уравнение сохранения массы компонентов. Если рассматриваются массы различных компонентов m_i , то плотность f задается парциальной массовой плотностью ρ_i компонента i . Локальная скорость потока \mathbf{v}_i компонента i складывается из средней скорости потока \mathbf{v} центра массы и диффузионной скорости \mathbf{V}_i компонента i (относительно центра массы). По аналогии с полной массой члены, связанные с дальнедействующими взаимодействиями, отсутствуют. Однако поскольку компоненты образуются и расходуются в химических реакциях, возникает член-источник $q_{m,i}$, который равен произведению молярной массы M_i и молярной скорости образования ω_i (в моль/(м³ · с)) компонента i . В результате получаем

$$\begin{aligned} f_{m,i} &= \rho_i = w_i \rho, \\ \Phi_{m,i} &= \rho_i \mathbf{v}_i = \rho_i (\mathbf{v} + \mathbf{V}_i), \\ q_{m,i} &= M_i \omega_i, \\ s_{m,i} &= 0. \end{aligned}$$

Если обозначить диффузионный поток через $\rho_i \mathbf{V}_i = \mathbf{j}_i$, подстановка в уравнение (11.6) дает уравнения сохранения массы компонентов [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Bird et al., 1960]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}) + \operatorname{div} \mathbf{j}_i = M_i \omega_i. \quad (11.8)$$

11.1.3. Уравнение сохранения количества движения. При рассмотрении сохранения количества движения (импульса) $m\mathbf{v}$, а это векторная величина, плотность $f_{m\mathbf{v}}$ задается плотностью количества движения $\rho\mathbf{v}$. Плотность потока импульса $\Phi_{m\mathbf{v}}$ состоит из конвективной части $\rho\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}$ и части $\bar{\mathbf{p}}$, которая описывает изменение импульса благодаря диссипации энергии за счет вязкости и давления (см. § 11.2). Члены-источники отсутствуют, но имеется член, описы-

вающий далекодействующее гравитационное взаимодействие. В результате получаем:

$$\begin{aligned} f_{mv} &= \rho \mathbf{v}, \\ \Phi_{mv} &= \rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} + \bar{p}, \\ q_{mv} &= 0, \\ s_{mv} &= \rho \mathbf{g}. \end{aligned}$$

Здесь \bar{p} обозначает тензор давления (см. § 11.2), \otimes — скалярное произведение двух векторов (краткие определения и законы векторного и тензорного анализа даны в § 11.3), \mathbf{g} — ускорение свободного падения.

Подстановка этих соотношений в (11.6) дает уравнение сохранения импульса (см., например, [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Bird et al., 1960]), которое вместе с уравнением сохранения массы (11.7) образует систему хорошо известных и широко используемых уравнений Навье–Стокса для не реагирующих потоков:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) + \operatorname{div} \bar{p} = \rho \mathbf{g}. \quad (11.9)$$

11.1.4. Уравнение сохранения энергии. Уравнение сохранения внутренней энергии или энтальпии получается из отдельного рассмотрения потенциальной, кинетической и полной энергии. Для полной энергии получаем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} f_e &= \rho e, \\ \Phi_e &= \rho e \mathbf{v} + \bar{p} \mathbf{v} + \mathbf{j}_q, \\ q_e &= 0, \\ s_e &= q_r, \end{aligned}$$

где e обозначает полную удельную энергию. Плотность потока энергии Φ_e состоит из конвективного члена $\rho e \mathbf{v}$, члена $\bar{p} \mathbf{v}$, который описывает изменение энергии за счет диссипативных процессов, связанных с давлением и вязкостью, и члена, который учитывает теплопроводность (\mathbf{j}_q — плотность теплового потока). Члены-источники отсутствуют, но в качестве далекодействующего взаимодействия выступает излучение (q_r — скорость нагрева за счет излучения, Дж/(м³·с)).

Отметим, что плотность полной энергии e равна сумме плотностей внутренней, кинетической и потенциальной энергии:

$$\rho e = \rho u = \frac{1}{2} \rho |\mathbf{v}|^2 + \rho G, \quad (11.10)$$

где G — гравитационный потенциал, $\mathbf{g} = \operatorname{grad} G$, u — удельная внутренняя энергия; в результате получаем уравнение сохранения энергии [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Bird et al., 1960] в следующем виде:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho u \mathbf{v} + \mathbf{j}_q) + \bar{p} : \operatorname{grad} \mathbf{v} = q_r, \quad (11.11)$$

где знак «:» обозначает свертку двух тензоров, которая дает скалярную величину (см. § 11.3). Учитывая соотношение $\rho h = \rho u + p$ (p — давление), уравнение (11.11) можно переписать как уравнение сохранения удельной энтальпии [Hirschfelder, Curtiss, 1949; Bird et al., 1960]:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} h + \mathbf{j}_q) + \bar{\bar{p}} : \operatorname{grad} \mathbf{v} - \operatorname{div}(p \mathbf{v}) = q_r. \quad (11.12)$$

11.2. Эмпирические законы

Когда число уравнений равно числу переменных, система уравнений является замкнутой. Уравнения сохранения, описанные в § 11.1, замыкаются путем задания законов, описывающих плотности потоков \mathbf{j}_q и \mathbf{j}_i , а также тензора давления $\bar{\bar{p}}$ как функции известных физических свойств системы. Используются эмпирические законы Ньютона, Фурье и Фика. Коэффициенты переноса в этих законах модифицированы с учетом современных знаний, полученных из кинетической теории разреженных газов и необратимой термодинамики, которые обсуждались в гл. 5 (см. [Hirschfelder et al., 1964]).

11.2.1. Закон Ньютона. Экспериментальные измерения дают для тензора давления следующее соотношение (см. § 1.3):

$$\bar{\bar{p}} = \rho \bar{\bar{E}} + \bar{\bar{\Pi}}. \quad (11.13)$$

Здесь $\bar{\bar{E}}$ — единичный тензор (см. § 11.3), p — гидростатическое давление. Первый член в соотношении (11.13) описывает гидростатическую часть тензора $\bar{\bar{p}}$, второй — его вязкую часть.

Строгая кинетическая теория разреженных газов дает следующее соотношение (полученное, например, в [Hirschfelder et al., 1964]):

$$\bar{\bar{\Pi}} = -\mu[(\operatorname{grad} \mathbf{v}) + (\operatorname{grad} \mathbf{v})^T] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa\right)(\operatorname{div} \mathbf{v})\bar{\bar{E}}, \quad (11.14)$$

где μ обозначает среднюю динамическую вязкость смеси. Объемная вязкость κ описывает вязкую диссипацию за счет нормального напряжения сдвига, которое возникает при расширении потока (вызванное релаксацией между внутренними и поступательными степенями свободы).

Для одноатомных газов внутренние степени свободы отсутствуют; в результате имеем $\kappa = 0$. Если объемной вязкостью можно пренебречь (что обычно и предполагается), то получаем следующий результат:

$$\bar{\bar{\Pi}} = -\mu \left[(\operatorname{grad} \mathbf{v}) + (\operatorname{grad} \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} (\operatorname{div} \mathbf{v}) \bar{\bar{E}} \right]. \quad (11.15)$$

11.2.2. Закон Фурье. Тепловой поток (см. п. 11.1.4) задается тремя различными членами [Hirschfelder et al., 1964]:

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_q^c + \mathbf{j}_q^D + \mathbf{j}_q^d. \quad (11.16)$$

Здесь \mathbf{j}_q^c — тепловой поток, вызванный теплопроводностью; \mathbf{j}_q^D — тепловой поток, вызванный эффектом Дюфо; \mathbf{j}_q^A — поток тепла за счет диффузии (см. гл. 5):

$$\mathbf{j}_q^c = -\lambda \text{grad} T; \quad (11.17)$$

$$\mathbf{j}_q^D = \overline{M}RT \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{D_i^T}{\rho D_{ij} M_i M_j} \left(\frac{w_j}{w_i} \mathbf{j}_i - \mathbf{j}_j \right); \quad (11.18)$$

$$\mathbf{j}_q^A = \sum_i h_i \mathbf{j}_i, \quad (11.19)$$

где λ — коэффициент теплопроводности смеси (см. § 5.2), T — температура, M_i — молярная масса, R — универсальная газовая постоянная, D_i^T — коэффициент термодиффузии, D_{ij} — коэффициент бинарной диффузии, w_i — массовые доли, h_i — удельная энтальпия компонента i . Обычно при рассмотрении процессов горения эффектом Дюфо пренебрегают, так что можно записать следующее соотношение:

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \text{grad} T + \sum_i h_i \mathbf{j}_i. \quad (11.20)$$

11.2.3. Закон Фика и термодиффузия. Диффузионный поток складывается из трех компонентов, один из которых (\mathbf{j}_i^A) описывает обычную диффузию, второй (\mathbf{j}_i^T) обусловлен термодиффузией, а вклад третьего (\mathbf{j}_i^P) обусловлен влиянием диффузии под действием давления:

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_i^A + \mathbf{j}_i^T + \mathbf{j}_i^P; \quad (11.21)$$

$$\mathbf{j}_i^A = \rho_i \mathbf{V}_i = \frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\text{мног}} M_j \text{grad} x_j; \quad (11.22)$$

$$\mathbf{j}_i^T = -D_i^T \text{grad}(\ln T); \quad (11.23)$$

$$\mathbf{j}_i^P = \frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\text{мног}} M_j (x_j - w_j) \text{grad}(\ln p), \quad (11.24)$$

где \mathbf{V}_i — диффузионная скорость компонента i , x_i — мольная доля компонента i , p — давление. Зависящие от концентраций коэффициенты многокомпонентной диффузии $D_{ij}^{\text{мног}}$ могут быть вычислены из коэффициентов бинарной диффузии [Waldmann, 1947; Curtiss, Hirschfelder, 1949].

Обычно диффузией под действием давления в процессах горения можно пренебречь. Как было показано в гл. 5, плотность диффузионного потока можно для большинства практических приложений аппроксимировать следующим соотношением:

$$\mathbf{j}_i = -D_i^M \rho \frac{w_i}{x_i} \text{grad} x_i - D_i^T \text{grad}(\ln T). \quad (11.25)$$

Здесь D_i^M (см. § 5.4) обозначает средний коэффициент диффузии для диффузионного потока компонента i в смеси остальных компонентов, который можно вычислить из коэффициентов бинарной диффузии D_{ij} по формуле [Stefan, 1874]

$$D_i^M = \frac{1 - w_i}{\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij}}. \quad (11.26)$$

11.2.4. Вычисление коэффициентов переноса из молекулярных параметров. Коэффициенты переноса λ , μ , D_i^T и D_{ij} , которые необходимы для расчета соответствующих потоков, можно вычислить из молекулярных параметров (см. гл. 5). Таким образом, уравнения сохранения массы, импульса, энергии и массы отдельных компонентов теперь замкнуты.

11.3. Приложение: некоторые определения и законы векторного и тензорного анализа

Приведем некоторые определения и законы векторного и тензорного анализа, которые использовались в предыдущих параграфах. Детали можно найти, например, в книгах [Bird et al., 1960; Aris, 1962]. Здесь S обозначает скаляр, \mathbf{v} — вектор, $\bar{\bar{T}}$ — тензор.

Скалярное произведение $\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}'$ двух векторов \mathbf{v} и \mathbf{v}' дает тензор $\bar{\bar{T}}$:

$$\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}' = \begin{pmatrix} v_x v'_x & v_x v'_y & v_x v'_z \\ v_y v'_x & v_y v'_y & v_y v'_z \\ v_z v'_x & v_z v'_y & v_z v'_z \end{pmatrix} \quad \text{при} \quad \bar{\bar{T}} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{pmatrix}.$$

Транспонированный тензор $\bar{\bar{T}}^T$ получается из тензора $\bar{\bar{T}}$ заменой строк на столбцы:

$$\bar{\bar{T}}^T = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{yx} & T_{zx} \\ T_{xy} & T_{yy} & T_{zy} \\ T_{xz} & T_{yz} & T_{zz} \end{pmatrix}.$$

Единичный тензор $\bar{\bar{E}}$ определяется соотношением

$$\bar{\bar{E}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Свертка $\bar{\bar{T}} : \bar{\bar{T}}'$ двух тензоров $\bar{\bar{T}}$ и $\bar{\bar{T}}'$ дает скаляр:

$$\bar{\bar{T}} : \bar{\bar{T}}' = \sum_i \sum_j T_{ij} T'_{ij} = S.$$

Градиент от скалярной величины дает вектор:

$$\text{grad } S = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial x} \\ \frac{\partial S}{\partial y} \\ \frac{\partial S}{\partial z} \end{pmatrix}.$$

Градиент от вектора дает тензор:

$$\text{grad } \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & \frac{\partial v_y}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}.$$

Дивергенция вектора дает скалярную величину:

$$\text{div } \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}.$$

Дивергенция тензора дает вектор:

$$\text{div } \bar{\bar{T}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zx}}{\partial z} \\ \frac{\partial T_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zy}}{\partial z} \\ \frac{\partial T_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix}.$$

11.4. Задачи

Задача 11.1. Записать тензор давления (см. определения в § 11.3):

$$\bar{\bar{p}} = p\bar{\bar{E}} - \mu \left[(\text{grad } \mathbf{v}) + (\text{grad } \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} (\text{div } \mathbf{v})\bar{\bar{E}} \right] \quad (11.15)$$

в матричном виде в декартовой системе координат. Сформулировать уравнение сохранения импульса для одномерного вязкого потока.

Задача 11.2. Тонкая трубка длиной 150 см соединяет две емкости объемом 1 л каждая. Обе емкости содержат газовые смеси равных количеств He и Xe, $x_{\text{He}} = x_{\text{Xe}} = 0,5$, при давлении 1 бар. Начальная температура обеих емкостей — одинаковая и равна 300 К. В момент времени $t = 0$ одна емкость быстро нагревается до температуры 400 К при постоянном градиенте температуры в трубке.

а) Какова плотность молярного потока \mathbf{j}_{He}^* атомов гелия в трубку из более холодной емкости (предположить, что $V_{\text{труб}} \ll V_{\text{емк}}$).

б) Какова мольная доля гелия в каждой емкости в стационарном состоянии (т.е. после достаточно продолжительного времени)?

в) Сколько атомов гелия продиффундирует через трубку?

З а м е ч а н и е. Молярный поток в смеси, состоящей из двух компонентов, определяется аналогично потоку массы:

$$\mathbf{j}_i^* = -D_{12}c \operatorname{grad} x_i - D_{12}^T c \operatorname{grad}(\ln T).$$

Коэффициент термодиффузии, выраженный через мольные доли компонентов, дается соотношением

$$D_{12}^T = D_{12} \alpha x_1 x_2,$$

где α положительна для тяжелой компоненты и отрицательна для легкой компоненты. Величины D_{12} и α даются следующими соотношениями:

$$D_{\text{He, Xe}} = 0,71 \text{ см}^2/\text{с}, \quad \alpha_{\text{He}} = -0,43.$$

Задача 11.3. Предположим, что x -составляющая поля скорости в невязком, несжимаемом, стационарном потоке задается соотношением $v_x(x, y) = -x$ (пусть плотность $\rho = 1$).

а) Какое условие выполняется для y -составляющей поля скорости $v_y(x, y)$, чтобы выполнялось уравнение неразрывности ($v_y(x, y) = 0$ при $x = 0, y = 0$)?

б) Определить линии тока рассматриваемого поля скорости. Каков тип этого течения?

в) Каково распределение давления, если давление равно p_0 при $x = 0, y = 0$? В этом случае тензор давления дается выражением

$$\bar{\bar{p}} = \begin{pmatrix} p & 0 \\ 0 & p \end{pmatrix}.$$

Задача 11.4. Получить уравнение сохранения импульса для вязкого двумерного потока, используя небольшой элемент поверхности. Предположить, что имеются только силы давления.

ТУРБУЛЕНТНЫЕ РЕАГИРУЮЩИЕ ПОТОКИ

В предыдущих главах были рассмотрены реагирующие потоки предварительно перемешанной и не перемешанной смеси в предположении ламинарности основного потока. В большинстве устройств, использующих процесс горения (например, двигатели внутреннего сгорания, котлы и горелки), поток обычно турбулентный. В турбулентных потоках эффективность перемешивания существенно увеличивается. В результате камера сгорания может быть значительно меньше по объему, чем в случае ламинарного потока. Несмотря на широкое использование турбулентного горения, в этой области до сих пор остается очень много темных пятен. И турбулентное горение, и собственно турбулентность в настоящее время активно исследуются.

Действительно, если к ряду неисследованных проблем, связанных только с турбулентностью потока, добавить еще и химические реакции с выделением энергии, то это приведет к дальнейшему усложнению и без того сложной задачи. В силу сложности самого явления турбулентности математические модели турбулентного горения значительно менее развиты, чем соответствующие модели для ламинарных пламен. Целью данной главы будет не детальный обзор проблемы турбулентности, а рассмотрение наиболее характерных подходов к включению химии горения в модели турбулентных потоков. Достаточно глубокий анализ проблемы турбулентности можно найти в книге [Libby, Williams, 1994].

12.1. Некоторые фундаментальные явления

В ламинарных потоках скорость потока и его скалярные параметры имеют вполне определенные значения. Напротив, турбулентные потоки характеризуются непрерывными флуктуациями скорости, которые могут приводить к флуктуациям скалярных параметров потока, таких как плотность, температура и состав смеси. Эти флуктуации скорости потока (и его скалярных характеристик) являются результатом вихревых движений потока, которые создаются за счет сдвиговых напряжений внутри потока. На рис. 12.1 показано возникновение вихря и его рост, когда два потока, движущиеся с различными скоростями (предположим, что горючее находится снизу, а воздух — сверху), соприкасаются друг с другом после разделительной пластины. Следует отметить два ключевые момента, показанные на рис. 12.1.

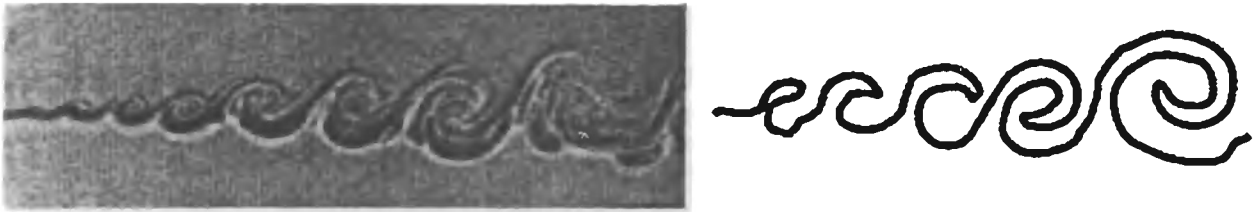


Рис. 12.1. Образование турбулентного слоя с градиентом скорости [Roshko, 1975]

— Во-первых, верхний поток распространяется за счет конвекции (а не диффузии) перпендикулярно потоку вниз, в то время как нижний поток распространяется за счет конвекции вверх. Этот конвективный процесс, который вызывается движением вихря, существенно интенсифицирует и ускоряет процесс перемешивания.

— Во-вторых, площадь границы раздела между двумя потоками значительно возрастает, и, таким образом, полная скорость молекулярного перемешивания также очень сильно возрастает. Скорость молекулярного перемешивания растет и в дальнейшем за счет значительных градиентов, которые образуются при развитии границы раздела.

Рост этих вихрей является результатом конкуренции между нелинейными процессами, генерирующими неустойчивость течения, и процессами, разрушающими эти неустойчивости за счет диссипативных процессов, обусловленных вязкостью. Член, описывающий генерацию неустойчивостей, становится больше члена, описывающего диссипативные процессы за счет вязкости, когда число Рейнольдса (Re) достигает определенного критического значения. В этом случае происходит переход от ламинарного к турбулентному движению потока. Число Рейнольдса $\left(Re = \frac{\rho v l}{\mu} = \frac{v l}{\nu}\right)$ равно отношению дестабилизирующего импульса и стабилизирующего (или демпфирующего) эффекта внутренней вязкости. Здесь ρ обозначает плотность, v — скорость потока (точнее, разницу в скоростях), μ — вязкость потока и l — характерный размер системы ($\nu = \mu/\rho$; см. уравнение (5.20)). Размер l зависит от геометрии потока (для потока в трубе, например, в качестве характерной величины l используется диаметр трубы). Исходя из этого определения, экспериментально было установлено, что критическое число Рейнольдса для потока в трубе равно приблизительно 2000.

Существует несколько примеров турбулентных потоков, которые важны как для теоретического осмысления, так и для практических приложений. Здесь мы рассмотрим лишь несколько простейших из них (см., например, [Hinze, 1972; Sherman, 1990]).

Поток с градиентом скорости. Два параллельных потока смешиваются внутри развивающегося слоя за разделительной пластиной. Непосредственно за пластиной поток все еще ламинарный. Вихри

развиваются на границе раздела между двумя потоками, где имеется большой градиент скорости потока. Вихри развиваются, растут (см. рис. 12.1) и в определенный момент становятся трехмерными, что свидетельствует о полном переходе к турбулентному движению. В качестве характерной длины l для этой геометрии потока может рассматриваться расстояние вниз по потоку от разделительной пластины или расстояние поперек потока. При любом определении характерной длины число Рейнольдса возрастает с увеличением расстояния вниз по потоку, и поток развивается в полностью турбулентный [Oran, Boris, 1993]. Поток с градиентом скорости является простейшим потоком, который имеет основные компоненты турбулентного потока, и поэтому его исследовали наиболее интенсивно (см., например, [Dimotakis, Miller, 1990]).

Течение в трубопроводе. В этом случае турбулентность обусловлена градиентом скорости, так как скорость потока равна нулю на стенке и не равна нулю в центре потока. Для чисел Рейнольдса, превышающих значение 2000, силы вязкого трения не в состоянии подавить неустойчивости импульса; в результате происходит переход течения от ламинарного к турбулентному. При таком переходе наблюдается значительное увеличение осевого и радиального перемешивания. Увеличение переноса импульса проявляется в виде большего перепада давления для турбулентного потока по сравнению с ламинарным при одинаковом объемном расходе.

Турбулентное пламя предварительно перемешанной смеси. Турбулентное пламя предварительно перемешанной смеси является основным режимом горения в двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием и в форсажных камерах реактивных двигателей. Эти пламена могут быть стабилизированы как внутри, так и на выходе предварительно перемешанного потока из трубопровода. При низких скоростях потока, как в случае пламени бунзеновской горелки, пламена ламинарны с четко различимым фронтом пламени, т.е. они стационарны во времени. При скорости потока выше определенной критической величины поток в трубопроводе становится турбулентным и горение сопровождается ревушим звуком. Пламя в этом случае имеет широкий размытый фронт. Однако снимки фронта турбулентного пламени, сделанные с высоким временным разрешением, демонстрируют сложную извилистую структуру фронта (см. рисунки 14.1, 14.2 и 14.3).

Турбулентные струи предварительно не перемешанной смеси. Когда горючее поступает из трубопровода в окружающий воздух, то возникает пламя предварительно не перемешанной смеси, которое ламинарно при низких скоростях истечения и становится турбулентным при высоких скоростях потока. На расстоянии, равном нескольким диаметрам струи, поток хорошо описывается как осесимметричный слой с градиентом скорости. При расстояниях, превышающих

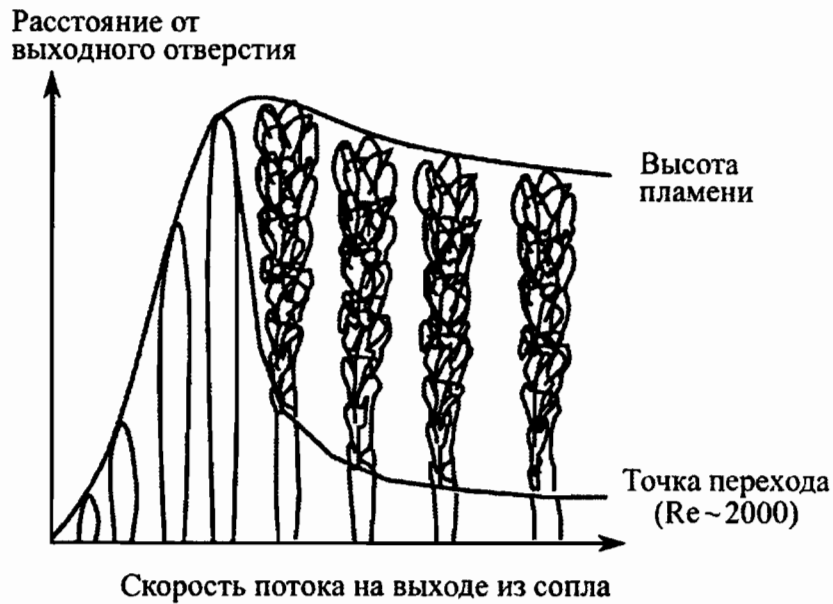


Рис. 12.2. Переход к турбулентности ламинарного струевого пламени предварительно не перемешанной смеси [Hottel, Hawthorne, 1949]; при больших числах Рейнольдса (Re) высота пламени постоянна

несколько диаметров струи, центральная часть потока, образующая одну из сторон слоя с градиентом скорости, постоянно разбавляется из-за подмешивания окружающего воздуха. Как иллюстрируется на рис. 12.2, длина пламени возрастает с ростом скорости потока до тех пор, пока турбулентный поток не обеспечит захват воздуха с той же скоростью, что и скорость подачи горючего. После этого длина турбулентного пламени не зависит от скорости потока.

12.2. Прямое численное моделирование

Аналогично тому, как уравнения Навье–Стокса были решены для ламинарных пламен, в принципе, нет причин, по которым нельзя бы решить эти уравнения для упомянутых выше примеров турбулентного горения и вообще для турбулентных потоков (см., например, *Direct numerical simulations or DNS* [Reynolds, 1989]). На практике, однако, решение уравнений Навье–Стокса для турбулентных потоков требует слишком больших вычислительных затрат (прежде всего, времени вычислений).

Последнее главным образом связано с тем, что разрешение деталей турбулентных потоков, развивающихся на малых масштабах, требует гораздо больше узловых точек, чем в случае аналогичных ламинарных пламен. Понять всю сложность вычислительной проблемы можно с помощью простейшей оценки: отношение максимального и минимального масштабов турбулентности дается выражением (см. § 12.10)

$$\frac{l_0}{l_K} = R_t^{3/4}, \quad (12.1)$$

где R_t — число Рейнольдса для турбулентного потока, которое будет

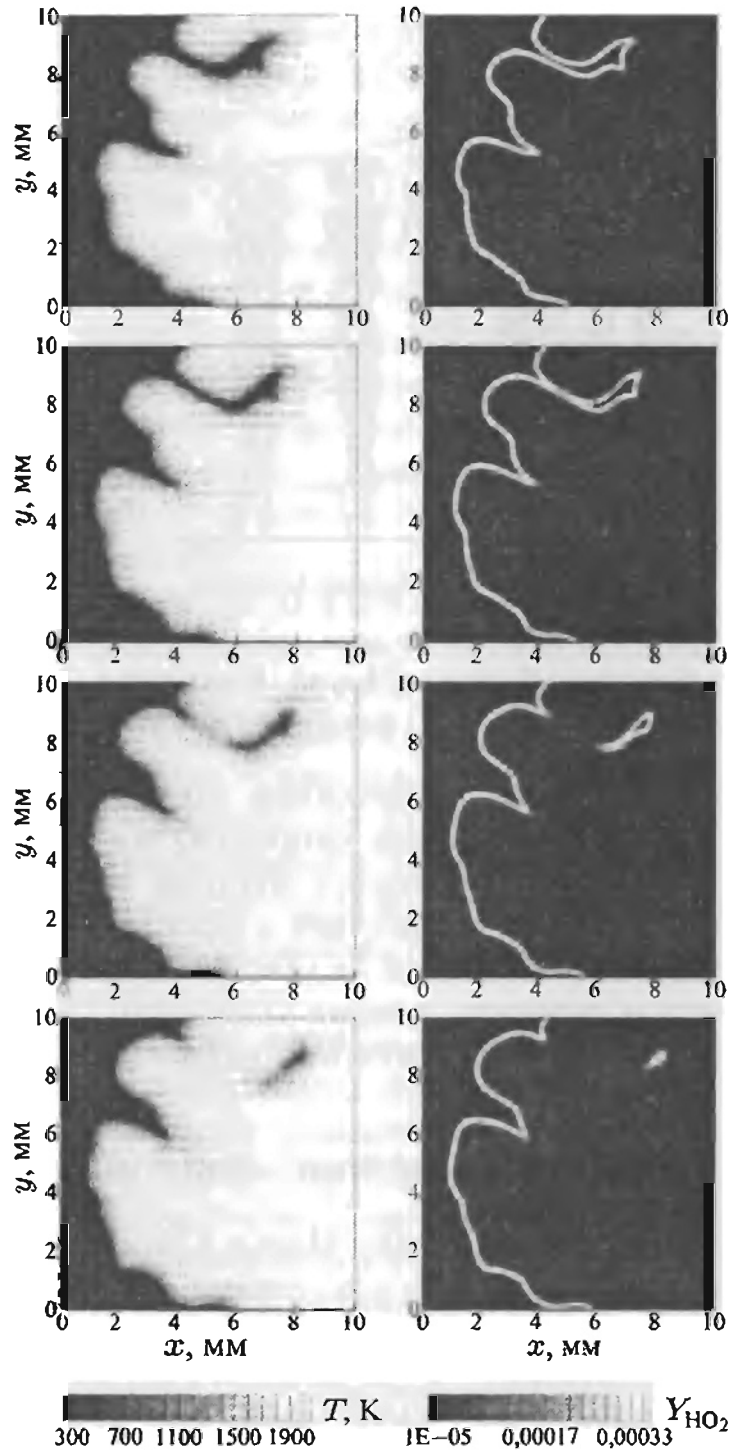


Рис. 12.3. Прямое численное моделирование водородно-воздушного пламени предварительно перемешанной смеси [Lange et al., 1998]. Времена взаимодействия с турбулентным полем потока (сверху вниз) равны 0,90; 0,95; 1,00 и 1,05 мс. Начальная интенсивность турбулентности описывается числом Рейнольдса $Re_t = 175$ при $t = 0$

определено в § 12.10 и которое обладает свойством $R_t < Re$. Интегральный масштаб длины l_0 означает максимальный масштаб длины и определяется размерами системы. Масштаб длины l_K является масштабом длины Колмогорова, который описывает размер самой мелкой турбулентной структуры (см. § 12.10). Для типичного турбулентного потока с числом $R_t = 500$ получаем $\frac{l_0}{l_K} = 100$. Таким образом,

для того чтобы разрешить наименьший турбулентный вихрь, необходимо около 1000 узловых точек для одномерного турбулентного потока и около 10^9 узловых точек для трехмерного турбулентного потока.

Кроме того, в отличие от решений для ламинарного потока, решение уравнений Навье–Стокса для турбулентных потоков в любом случае зависит от времени, и стационарного решения в этом случае не существует. Если предположить, что необходимо по крайней мере 1000 шагов по времени для того, чтобы смоделировать процесс турбулентного горения, то число необходимых вычислительных операций может легко превысить 10^{14} (предполагается, что на одну узловую точку приходится 100 операций). (Еще одна проблема связана с тем обстоятельством, что максимальная величина шага по времени обратно пропорциональна квадрату расстояния между узловыми точками.) В результате полное время вычислений растет как число Рейнольдса в четвертой степени.

Несмотря на указанные проблемы, прямое численное моделирование возможно для небольших значений R_l (в настоящее время — для $R_l < 1000$) в очень небольших трехмерных областях с одной или двумя химическими реакциями или в двумерных областях с детальными химическими реакциями (рис. 12.3). Такие решения для малых значений R_l далеки от практики, но представляют огромный интерес для исследования деталей турбулентных потоков. Для практических приложений решение уравнений Навье–Стокса для турбулентных реагирующих потоков пока еще невозможно. Однако имеется множество различных приближенных решений, полученных в рамках разнообразных подходов к данной проблеме. Но перед тем как приступить к их обсуждению, сформулируем несколько важных концепций (см. § 12.3–12.5).

12.3. Концепции моделирования турбулентности: функции плотности вероятности

Даже если кто-то путем прямого численного моделирования и получил бы решение для турбулентного реагирующего потока, имеющего практический интерес, такое решение содержало бы столь огромное количество деталей (во времени и пространстве), что оно имело бы мало практического смысла. Скорее всего, необходимо было бы усреднить выходные параметры по времени для того, чтобы найти типичные параметры реагирующего потока: средний расход горючего, среднюю мощность, среднюю скорость образования вредных выбросов и т.д. Вполне естественно для описания этих величин искать не зависящие от времени уравнения. Предположение о том, что турбулентный поток является случайным хаотическим процессом, который может быть адекватно описан статистически, позволило добиться значительных успехов в моделировании турбулентных потоков.

Вероятность того, что поток в точке пространства \mathbf{r} имеет плотность в интервале от ρ до $\rho + d\rho$, скорость в направлении x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, скорость в направлении y в интервале от v_y до $v_y + dv_y$, скорость в направлении z в интервале от v_z до $v_z + dv_z$, температуру в интервале от T до $T + dT$, а локальный состав, соответствующий массовым долям в интервале от w_i до $w_i + dw_i$, можно записать в виде (см., например, [Libby, Williams, 1980, 1994])

$$P(\rho, v_x, v_y, v_z, w_1, \dots, w_{S-1}, T; \mathbf{r}) d\rho dv_x dv_y dv_z dw_1, \dots, dw_{S-1} dT,$$

где P называется функцией плотности вероятности ($w_S = 1 - \sum_{i=1}^{S-1} w_i$ — известно).

Условие нормировки для функции плотности вероятности получается из очевидного факта: полная вероятность для системы находиться в какой-либо точке конфигурационного пространства с координатами $\rho, v_x, v_y, v_z, w_1, \dots, w_{S-1}, T$ должна быть равна 1, т.е.

$$\int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} P(\rho, v_x, v_y, v_z, w_1, \dots, w_{S-1}, T; \mathbf{r}) \times \\ \times d\rho dv_x dv_y dv_z dw_1, \dots, dw_{S-1} dT = 1. \quad (12.2)$$

Если известна функция плотности вероятности $P(\mathbf{r})$ в некоторой точке \mathbf{r} , то средние значения локальных свойств можно легко вычислить. Для средней плотности или средней плотности импульса в направлении i получаем следующие выражения (для простоты записи знак интеграла обозначает сразу все интегралы по всем переменным):

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho P(\rho, \dots, T; \mathbf{r}) d\rho \dots dT, \\ \overline{\rho v_i}(\mathbf{r}) = \int \rho v_i P(\rho, \dots, T; \mathbf{r}) d\rho \dots dT.$$

Это усреднение по ансамблю. Рассматривается и усредняется достаточно большое число различных реализаций. Функция плотности вероятности содержит статистический вес любого реализуемого состояния. В экспериментах средние значения измеряемых параметров получают аналогичным путем, проводя усреднение по большому числу измерений, разрешенных по времени и по пространству, полученных при постоянных граничных условиях.

12.4. Концепции моделирования турбулентности: усреднение по времени и усреднение по Фавру

Используя усреднение по времени, можно получить среднее значение переменной величины, которое эквивалентно усреднению по ансамблю. Усреднение по времени можно продемонстрировать на про-

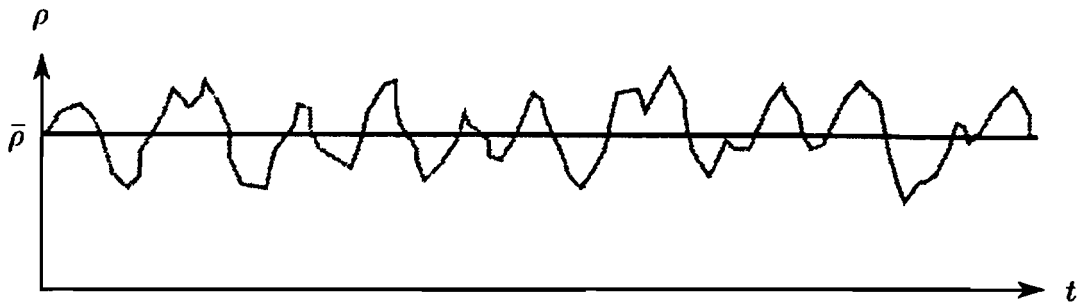


Рис. 12.4. Временные флуктуации и усреднение по времени в случае статистически стационарного процесса

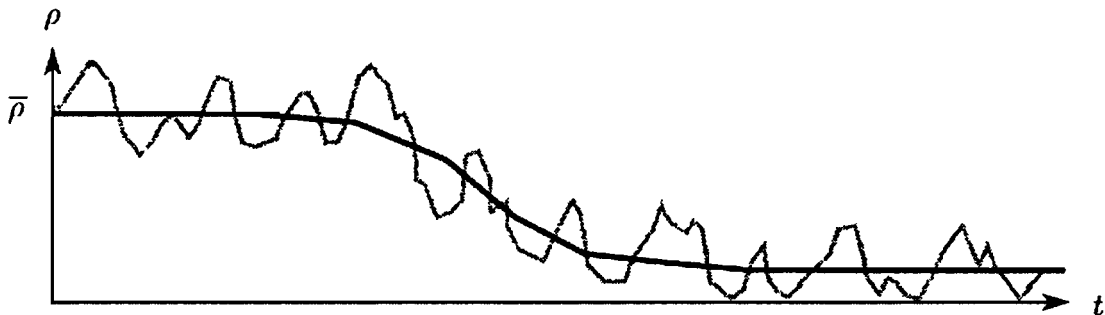


Рис. 12.5. Флуктуации во времени и величина, усредненная по времени, для статистически нестационарного процесса

В этом примере статистически стационарного процесса, который иллюстрируется на рис. 12.4. Если наблюдать за поведением переменной величины во времени, например, за поведением плотности ρ , то можно видеть, что ее величина флуктуирует около среднего значения. Усреднение по времени получается путем интегрирования по достаточно большому (в идеале бесконечному) интервалу времени:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \rho(\mathbf{r}, t) dt. \quad (12.3)$$

Если средняя величина сама изменяется со временем, то в таких нестационарных системах можно вычислить локальные средние по времени величины при условии, что флуктуации по времени происходят достаточно быстро по сравнению с изменением во времени самой средней величины (рис. 12.5). В этом случае результат усреднения по времени для времени t' ($t_1 < t' < t_2$) можно представить в следующем виде:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}, t') = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \rho(\mathbf{r}, t) dt; \quad t_1 \leq t' \leq t_2. \quad (12.4)$$

Однако, как видно из рис. 12.4, выбор интервала времени $[t_1, t_2]$ оказывает очень сильное влияние на результаты.

Теперь представим функцию q как сумму усредненной по времени части и флуктуационной части (обозначенной штрихом):

$$q(\mathbf{r}, t) = \bar{q}(\mathbf{r}, t) + q'(\mathbf{r}, t). \quad (12.5)$$

При вычислении среднего значения функции q важным результатом является равенство нулю среднего по времени от ее флуктуационной части.

Для процессов горения характерны большие изменения плотности. Поэтому

$$\bar{q}' = 0. \quad (12.6)$$

Полезно (см. ниже) ввести еще одну среднюю величину, а именно величину, усредненную с использованием плотности в качестве весовой функции (усреднение по Фавру). Для произвольной функции q она дается выражением

$$\tilde{q} = \frac{\bar{\rho}q}{\bar{\rho}}, \quad \text{или} \quad \bar{\rho}\tilde{q} = \bar{\rho}q. \quad (12.7)$$

Как и в случае соотношения (12.5), произвольная функция q может быть представлена в виде суммы ее усредненной по времени части и флуктуационной части:

$$q(\mathbf{r}, t) = \tilde{q}(\mathbf{r}, t) + q''(\mathbf{r}, t); \quad (12.8)$$

тогда флуктуация Фавра (обозначенная двумя штрихами) выражается соотношением

$$\overline{\rho q''} = 0. \quad (12.9)$$

Подстановка (12.5) в определение (12.7) приводит к соотношению, которое формально позволяет вычислять средневзвешенную по плотности величину от средней величины q :

$$\tilde{q} = \frac{\bar{\rho}q}{\bar{\rho}} = \frac{(\bar{\rho} + \rho')(\bar{q} + q')}{\bar{\rho}} = \frac{\bar{\rho}\bar{q} + \bar{\rho}q' + \rho'\bar{q} + \rho'q'}{\bar{\rho}}, \quad \text{или} \quad \tilde{q} = \bar{q} + \frac{\bar{\rho}'q'}{\bar{\rho}}. \quad (12.10)$$

Однако корреляция $\bar{\rho}'q'$ должна быть известна. В идеале, корреляция вычисляется из уравнения сохранения или из эмпирически полученного уравнения.

Получим дополнительные соотношения для вычисления средних значений, которые будут использованы в дальнейшем. Среднее квадрата переменной q легко вычисляется из (12.5):

$$\begin{aligned} \overline{q^2} &= \overline{(\bar{q} + q')(\bar{q} + q')} = \bar{q}\bar{q} + \bar{q}q' + q'\bar{q} + q'q' = \bar{q}\bar{q} + 2\bar{q}q' + q'q', \\ &\text{или} \quad \overline{q^2} = \bar{q}^2 + \overline{q'^2}. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Величина, средневзвешенная по плотности от корреляции переменных u и v , может быть вычислена по следующему соотношению:

$$\begin{aligned} \overline{\rho uv} &= \overline{(\bar{\rho} + \rho')(\bar{u} + u')(\bar{v} + v')} = \\ &= \overline{\bar{\rho}\bar{u}\bar{v} + \bar{\rho}\bar{u}v' + \bar{\rho}u'\bar{v} + \bar{\rho}u'v' + \rho'\bar{u}\bar{v} + \rho'\bar{u}v' + \rho'u'\bar{v} + \rho'u'v'} = \\ &= \bar{\rho}\bar{u}\bar{v} + \bar{\rho}\overline{u'v'} + \bar{u}\overline{\rho'v'} + \bar{v}\overline{\rho'u'} + \overline{\rho'u'v'}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Разделение величины, средневзвешенной по плотности от корреляции переменных u и v , на средневзвешенную по плотности и флуктуационную части приводит к выражению

$$\overline{\rho uv} = \overline{\rho(\tilde{u} + u'')(\tilde{v} + v'')} = \overline{\rho\tilde{u}\tilde{v}} + \overline{\rho\tilde{u}v''} + \overline{\rho u''\tilde{v}} + \overline{\rho u''v''},$$

или $\overline{\rho uv} = \overline{\rho\tilde{u}\tilde{v}} + \overline{\rho u''v''}$ (12.13)

Сравнение соотношений (12.12) и (12.13) показывает, что если используются средневзвешенные по плотности величины, то получают более компактные формулы с меньшим числом неизвестных корреляций. Это главная причина использования средневзвешенных по плотности величин.

12.5. Усредненные уравнения сохранения

Уравнения Навье–Стокса, которые были получены в гл. 11, позволяют моделировать реагирующие потоки. Если интересоваться только средними величинами турбулентного потока, а не флуктуациями, то из уравнений Навье–Стокса можно получить усредненные уравнения сохранения Рейнольдса, используя методы, обсуждаемые в § 12.4 (см., например, [Libby, Williams, 1980, 1994]).

Для уравнения сохранения массы (11.7) после усреднения с помощью соотношения (12.7) получаем достаточно простое уравнение:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}) = 0. \quad (12.14)$$

Аналогично для уравнения сохранения массы компонентов (11.8), используя аппроксимацию $\mathbf{j}_i = -D_i\rho \text{grad}(w_i)$ и соотношения (12.7) и (12.13), получаем

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{w}_i)}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{w}_i) + \text{div}(-\overline{\rho D_i \text{grad} w_i} + \overline{\rho \mathbf{v}'' w_i''}) = \overline{M_i \omega_i}. \quad (12.15)$$

Для уравнения сохранения импульса (11.9) усреднение дает

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}})}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}} \otimes \tilde{\mathbf{v}}) + \text{div}(\bar{\bar{\mathbf{p}}} + \overline{\rho \mathbf{v}'' \otimes \mathbf{v}''}) = \bar{\rho}\bar{\mathbf{g}}, \quad (12.16)$$

а для уравнения сохранения энергии (11.12), используя аппроксимацию $\mathbf{j}_q = -\lambda \text{grad}(T)$, получаем

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{h})}{\partial t} - \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{h}) + \text{div}(\overline{\lambda \text{grad} T} + \overline{\rho \mathbf{v}'' h''}) = \bar{q}_r. \quad (12.17)$$

В этих уравнениях члены $\bar{\mathbf{p}} : \text{grad}(\mathbf{v})$ и $\text{div}(\rho \mathbf{v})$ не рассматриваются, поскольку они важны только в случае, если в системе имеются экстремальные градиенты давления, например, в ударных или детонационных волнах. Также как и в случае исходных (не усредненных) уравнений, необходимо знать уравнение состояния (например, уравнение состояния идеального газа). Усреднение уравнения состояния

идеального газа $p = \rho RT \sum_i w_i / M_i$ приводит к следующему уравнению:

$$\bar{p} = R \sum_{i=1}^S (\bar{\rho} \tilde{T} \tilde{w}_i + \overline{\rho T'' \tilde{w}_i}) \frac{1}{M_i}. \quad (12.18)$$

Если молярные массы не сильно отличаются, то можно использовать аппроксимацию, согласно которой флуктуации средней молярной массы пренебрежимо малы. Тогда усреднение приводит к уравнению

$$\bar{p} = \frac{\bar{\rho} R \tilde{T}}{\bar{M}}, \quad (12.19)$$

где \bar{M} обозначает усредненную молярную массу смеси (см. § 1.2). Трактровка члена-источника (например, скоростей химических реакций) в уравнениях сохранения массы компонентов обычно очень сложна. Поэтому весьма полезно получить уравнения сохранения элементов. Последние никогда не создаются и никогда не исчезают в химических реакциях, поэтому в уравнениях их сохранения члены-источники просто исчезают. Введем массовую долю элемента [Williams, 1984]:

$$Z_i = \sum_{j=1}^S \mu_{ij} w_j \quad \text{при } i = 1, \dots, M, \quad (12.20)$$

где S — число компонентов, а M — число различных элементов в рассматриваемой смеси. Коэффициенты μ_{ij} обозначают долю массы элемента i в компоненте j (см. § 9.3).

Если предположить (в качестве аппроксимации), что все коэффициенты диффузии D_i в (12.15) равны между собой, то уравнения сохранения компонентов (11.8) можно умножить на μ_{ij} и просуммировать. В результате получим простое уравнение:

$$\frac{\partial(\rho Z_i)}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v} Z_i) - \text{div}(\rho D \text{grad } Z_i) = 0. \quad (12.21)$$

В силу сохранения элементов в системе, когда $\sum \mu_{ij} M_i \omega_i = 0$, уравнение (12.21) не содержит члена, связанного с реакциями. Очень часто это является весьма полезным (см. гл. 13). Усреднение уравнения (12.21) приводит к следующему уравнению, не содержащему член-источник:

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{Z}_i)}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{Z}_i) + \text{div}(\overline{\rho \mathbf{v}'' Z_i''} - \overline{\rho D \text{grad } Z_i}) = 0. \quad (12.22)$$

12.6. Модели турбулентности

Уравнения Навье–Стокса замыкаются выражениями для эмпирических законов, описывающих плотности потоков. Усредненные уравнения сохранения не замкнуты, пока не определены аналогичные

члены вида $\overline{\rho v'' q''}$. Эти новые члены, появляющиеся в процессе усреднения, как явные функции от зависимых (усредненных) переменных не известны. Следовательно, неизвестных больше, чем уравнений (проблема замыкания уравнений в теории турбулентности).

Для того чтобы решить проблему замыкания уравнений в теории турбулентности, были предложены модели, описывающие напряжения Рейнольдса $\overline{\rho v'' q''}$ как функции зависимых переменных. Существующие модели турбулентности (см., например, [Launder, Spalding, 1972; Jones, Whitelaw, 1985]) интерпретируют член $\overline{\rho v'' q''}$ ($q = w_i, v, h, Z_i$) в уравнениях (12.14)–(12.17) и (12.22) как турбулентный перенос и моделируют его аналогично случаю ламинарного потока (см. гл. 11), используя предположение о градиентном переносе, которое гласит, что член пропорционален градиенту средней величины соответствующей переменной:

$$\overline{\rho v'' q''} = -\bar{\rho} \nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{q}_i, \quad (12.23)$$

где $\nu_{\text{тур}}$ называется коэффициентом турбулентного обмена. Предположение о градиентном переносе является источником множества острых дискуссий. В самом деле, как показывают эксперименты, турбулентный перенос может происходить даже против градиентов средних величин [Moss, 1979].

Обычно это аргументируется тем, что турбулентный перенос гораздо быстрее, чем ламинарные процессы переноса. Поэтому усредненный ламинарный член, описывающий перенос в уравнениях (12.14)–(12.17), часто может быть опущен; тогда уравнения сохранения упрощаются:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho} \tilde{v}) = 0, \quad (12.24)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{w}_i)}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho} \tilde{v} \tilde{w}_i) - \text{div}(\bar{\rho} \nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{w}_i) = \overline{M_i \omega_i}, \quad (12.25)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{v})}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho} \tilde{v} \otimes \tilde{v}) - \text{div}(\bar{\rho} \nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{v}) = \bar{\rho} \tilde{g}, \quad (12.26)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{h})}{\partial t} - \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho} \tilde{v} \tilde{h}) - \text{div}(\bar{\rho} \nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{h}) = \bar{q}_r, \quad (12.27)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{Z}_i)}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho} \tilde{v} \tilde{Z}_i) - \text{div}(\bar{\rho} \nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{Z}_i) = 0. \quad (12.28)$$

Если коэффициент турбулентного обмена $\nu_{\text{тур}}$ (который наиболее вероятно имеет различные значения для разных уравнений) известен, то уравнения можно решить численно. Существует много моделей, определяющих коэффициент турбулентного обмена. Среди них можно отметить следующие.

Модели нулевого уравнения. Эти в настоящее время уже устаревшие модели дают явные алгебраические выражения для коэффициента турбулентного обмена. В качестве примера можно привести модели, определяющие $\nu_{\text{тур}}$, основываясь на формуле Прандтля (1925) для

длины перемешивания. В этом случае член турбулентного переноса дается выражением

$$\overline{\rho v'' q''} = -\bar{\rho} l^2 \left| \frac{\partial \tilde{v}}{\partial z} \right| \frac{\partial \tilde{q}}{\partial z}, \quad (12.29)$$

где l обозначает характеристическую длину, которая зависит от геометрии рассматриваемой задачи. Для коэффициента турбулентного обмена получаем

$$\nu_{\text{тур}} = l^2 \left| \frac{\partial \tilde{v}}{\partial z} \right|. \quad (12.30)$$

Если рассматривать турбулентный поток с градиентом скорости (рис. 12.6), характерная длина l является функцией толщины слоя



Рис. 12.6. Схематическая иллюстрация турбулентного слоя с градиентом скорости

с градиентом скорости δ , которая вычисляется по эмпирическим формулам (зависящим от конкретной геометрии потока):

$$\delta = \begin{cases} 0,115 x & \text{для двухмерного потока,} \\ 0,085 x & \text{для цилиндрически-симметричного потока.} \end{cases}$$

Кроме того, необходимо принять во внимание, находится ли рассматриваемая область потока внутри или вне слоя с градиентом скорости. Для длины перемешивания получаем

$$l = \begin{cases} \kappa z & \text{для } z \leq z_c \text{ (внутренний пограничный слой),} \\ \alpha \delta & \text{для } z_c \leq z \leq \delta \text{ (внешний пограничный слой).} \end{cases}$$

Формула Прандтля для длины перемешивания была усовершенствована фон Карманом [von Karman, 1930]:

$$l \propto \left| \frac{\partial \tilde{v}}{\partial z} \left(\frac{\partial^2 \tilde{v}}{\partial z^2} \right)^{-1} \right|; \quad (12.31)$$

теперь l вычисляется, а не просто задается. Другие проблемы, связанные с этой формулой, это сингулярности в точках максимальной крутизны (в точках перегиба) профиля скорости \tilde{v} , где формула теряет смысл.

Коэффициенты α и κ , а также толщина z_c внутреннего пограничного слоя определяются из разнообразных экспериментальных данных для типичных условий. Они равны: $\kappa = 0,4$, $\alpha = 0,075$ и $z_c = 0,1875 \delta$. Используя эти коэффициенты, можно получить зависимость длины перемешивания от положения слоя с градиентом скорости (рис. 12.7).

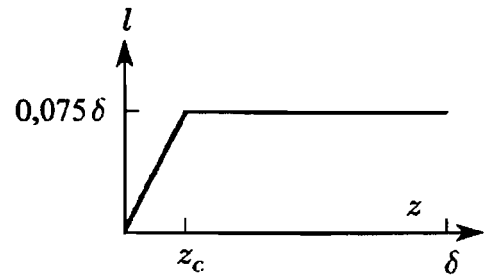


Рис. 12.7. График зависимости длины перемешивания от положения внутри пограничного слоя

Модели с одним уравнением. В моделях с одним уравнением (также уже устаревших) коэффициент турбулентного обмена $\nu_{\text{тур}}$ вычисляется из одного дополнительного дифференциального уравнения в частных производных (откуда и происходит название этих моделей); например, для турбулентной кинетической энергии получаем выражение

$$\tilde{k} = \frac{1}{2} \frac{\rho \sum v_i''^2}{\bar{\rho}}. \quad (12.32)$$

Коэффициент турбулентного обмена вычисляется из турбулентной кинетической энергии по следующей формуле [Prandtl, 1945]:

$$\nu_{\text{тур}} = l \sqrt{\tilde{k}}. \quad (12.33)$$

Длина перемешивания l по-прежнему вычисляется с использованием алгебраических уравнений, как и в случае моделей с нулевым уравнением.

Модели с двумя уравнениями. Модели с двумя уравнениями, которые обычно и используются в настоящее время, применяют два дифференциальных уравнения в частных производных для определения коэффициента турбулентного обмена $\nu_{\text{тур}}$. Обычно одно из них — уравнение для кинетической энергии \tilde{k} . Вторая переменная z представляется в виде

$$z = \tilde{k}^m l^n$$

(где m и n — константы). Согласно гипотезе о вязкости имеем

$$\nu_{\text{тур}} \propto z^{1/n} \tilde{k}^{1/2 - m/n}. \quad (12.34)$$

Наиболее широко применяемой моделью турбулентности является $(k-\varepsilon)$ -модель [Launder, Spalding, 1972; Jones, Whitelaw, 1985], которая использует уравнение для турбулентной кинетической энергии, получаемое аналогично уравнению сохранения. Константы n и m равны -1 и $3/2$ соответственно. Для переменной z , которая в этом случае называется скоростью диссипации $\tilde{\varepsilon}$ кинетической энергии, получаем

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\tilde{k}^{3/2}}{l} \left(\frac{\tilde{k}}{l/\tilde{k}^{1/2}} = \frac{\text{энергия}}{\text{время}} \right). \quad (12.35)$$

Для $\tilde{\varepsilon}$, которая дается формулой

$$\tilde{\varepsilon} = \overline{\nu \text{grad } \mathbf{v}''^T : \text{grad } \mathbf{v}''}, \quad (12.36)$$

где $\nu = \mu/\rho$ — ламинарная кинематическая вязкость, дифференциальное уравнение формулируется эмпирически. Два упоминавшиеся выше дифференциальные уравнения принимают следующий вид (см., например, [Kent, Bilger, 1976]):

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{k})}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\mathbf{v}\tilde{k}) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{k}) = G_k - \bar{\rho}\tilde{\varepsilon}, \quad (12.37)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{\varepsilon})}{\partial t} + \text{div}(\bar{\rho}\mathbf{v}\tilde{\varepsilon}) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_{\text{тур}} \text{grad } \tilde{\varepsilon}) = (C_1 G_k - C_2 \bar{\rho}\tilde{\varepsilon}) \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}}. \quad (12.38)$$

Коэффициент турбулентного обмена $\nu_{\text{тур}}$ можно вычислить из (12.34); в результате получаем простое соотношение:

$$\nu_{\text{тур}} = C_v \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\varepsilon}}. \quad (12.39)$$

Здесь $C_v = 0,09$ — эмпирически определяемая константа, C_1 и C_2 — две других эмпирические константы модели. Член G_k является сложной функцией тензора напряжений и получается из уравнения (12.38):

$$G_k = -\overline{\rho \mathbf{v}'' \otimes \mathbf{v}''} : \text{grad } \tilde{\mathbf{v}}. \quad (12.40)$$

Константы в $(k-\varepsilon)$ -модели зависят от геометрии потока и от физико-химической природы рассматриваемой модели. Другим недостатком модели является допущение о градиентном переносе (12.23). Тем не менее эта модель широко используется, например, в таких программах, как PHOENICSTM, FLUENTTM, FIRETM, NUMECATM, STAR-CDTM и KIVATM, разработанных для численного моделирования химически реагирующих турбулентных потоков (см. [Rosten, Spalding, 1987]) в двигателях, турбинах, горелках и химических реакторах, из-за отсутствия более совершенных, но вместе с тем простых моделей.

12.7. Усредненные скорости реакций

Для решения усредненных уравнений сохранения (12.24)–(12.28) необходимо определить усредненные скорости химических реакций $\bar{\omega}_i$, которые затем будут использоваться для вычисления плотности и давления. Для демонстрации возникающих при этом проблем рассмотрим два простых примера [Libby, Williams, 1994].

Первый пример — реакция $A + B \rightarrow$ продукты, протекающая при постоянной температуре, но с переменными концентрациями A и B .

Примем достаточно гипотетическое предположение о поведении системы во времени (хотя и похожее на ситуацию в случае турбулентного горения неперемешанной смеси): пусть концентрации c_A и c_B

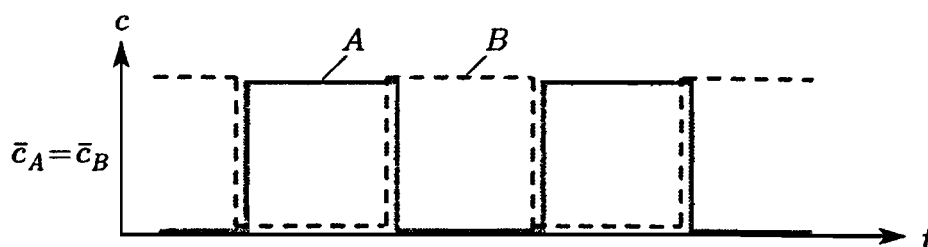


Рис. 12.8. Гипотетическое поведение во времени концентраций в реакции $A + B \rightarrow$ продукты

никогда не равны нулю одновременно (рис. 12.8). В результате получаем (для того, чтобы избежать путаницы в обозначениях между турбулентной кинетической энергией \tilde{k} и константой скорости реакции k , последняя имеет подстрочный индекс P)

$$\omega_A = -k_{PC} c_A c_B = 0 \quad \text{и} \quad \bar{\omega}_A = 0.$$

Это соотношение показывает, что усредненная скорость реакции не может быть вычислена только при помощи средних концентраций, например,

$$\bar{\omega}_A = -\overline{k_{PC} c_A c_B} = -k_{PC} \bar{c}_A \bar{c}_B - k_{PC} \overline{c'_A c'_B} \neq -\bar{k}_{PC} \bar{c}_A \bar{c}_B. \quad (12.41)$$

Таким образом, ни при каких обстоятельствах нельзя вычислять усредненные скорости реакции простой заменой среднего от произведения концентраций произведением средних концентраций. (Правая часть соотношения (12.41) правильна, если член $k_{PC} \overline{c'_A c'_B}$ остается. Для рассматриваемого примера этот член равен предыдущему, как и должно быть.)

Второй пример — реакция, протекающая с переменной температурой (при постоянных концентрациях; это напоминает ситуацию при турбулентном горении предварительно перемешанной смеси), когда предполагается синусоидальное изменение температуры (рис. 12.9).

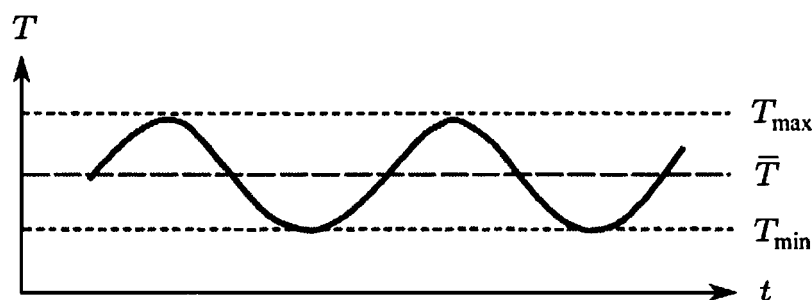


Рис. 12.9. Гипотетическое поведение во времени температуры в реакции $A + B \rightarrow$ продукты

Из-за сильной нелинейной температурной зависимости констант скорости вида $k_P = A \exp(-T_a/T)$ усредненная константа скорости \bar{k}_P не равна константе скорости от средней температуры $k_P(\bar{T})$. Это можно показать на простом примере. Для $T_{\min} = 500$ К и $T_{\max} = 2000$ К получаем $\bar{T} = 1250$ К. Если константу скорости реакции вычислить

для $T_a = 50000$ К ($T_a = E_a/R$), то

$$k_P(T_{\max}) = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ А},$$

$$\dot{k}_P(T_{\min}) = 3,7 \cdot 10^{-44} \text{ А},$$

$$k_P(\bar{T}) = 4,3 \cdot 10^{-18} \text{ А}$$

и после усреднения по времени (например, при помощи численного интегрирования) находим

$$\bar{k}_P = 7,0 \cdot 10^{-12} \text{ А}.$$

Такое поведение особенно интересно в случае образования окиси азота (NO). Константа скорости реакции образования NO сильно зависит от температуры из-за высокой энергии активации ($T_a = 38000$ К, см. гл. 17). Поэтому окись азота NO образуется главным образом при максимальных пиковых температурах. В результате вычисление концентрации образовавшегося NO с помощью средней температуры абсолютно бесполезно и необходимо учитывать флуктуации температуры!

Одним из способов учета флуктуаций температуры (и на первый взгляд весьма привлекательным) является замена температуры T на сумму $\tilde{T} + T''$ и разложение экспоненциальной функции в ряд по степеням безразмерной температуры [Libby, Williams, 1980, 1994]:

$$k_P = A \exp\left(-\frac{T_a}{\tilde{T}}\right) \left\{ 1 + \left(\frac{T_a}{\tilde{T}^2}\right) T'' + \left[\left(\frac{T_a^2}{2\tilde{T}^4}\right) - \left(\frac{T_a}{\tilde{T}^3}\right) \right] T''^2 + \dots \right\}. \quad (12.42)$$

Проведя усреднение Фавра и пренебрегая членом T_a/\tilde{T}^3 , получаем выражение для усредненной константы скорости:

$$\tilde{k}_P = \frac{\overline{\rho k_P}}{\bar{\rho}} = A \exp\left(-\frac{T_a}{\tilde{T}}\right) \left[1 + \frac{T_a^2}{2\tilde{T}^4} \frac{\overline{\rho T''^2}}{\bar{\rho}} + \dots \right]. \quad (12.43)$$

Можно ограничиться двумя первыми членами этого ряда, если выполняется условие

$$\frac{T_a T''}{\tilde{T}^2} \ll 1.$$

Обычно $T_a > 10\tilde{T}$; поэтому для $T_a T''/\tilde{T}^2 = 0,1$ флуктуации температуры не должны превышать 1%. В турбулентных пламенах предварительно перемешанной смеси имеют место флуктуации между сгоревшим и несгоревшим газом, и, таким образом, для $T_u = 300$ К, $T_b = 2000$ К возможны флуктуации, достигающие 70%. По этой причине указанный метод «моментов» нельзя использовать на практике.

Весьма привлекательным методом, который позволяет избежать проблемы усреднения скоростей реакции, является статистический подход, использующий функцию плотности вероятности. Если известна функция плотности вероятности, усредненную скорость реак-

ции можно определить путем интегрирования. Для реакции $A + B \rightarrow$ продукты получим [Libby, Williams, 1994]

$$\begin{aligned} \bar{w} &= - \int_0^1 \dots \int_0^1 \int_0^\infty \int_0^\infty k_P c_A c_B P(\rho, T, w_1, \dots, w_{S-1}; \mathbf{r}) \times \\ &\quad \times d\rho dT dw_1 \dots dw_{S-1} = \\ &= - \frac{1}{M_A M_B} \int_0^1 \dots \int_0^1 \int_0^\infty \int_0^\infty k_P(T) \rho^2 w_A w_B P(\rho, T, w_1, \dots, w_{S-1}; \mathbf{r}) \times \\ &\quad \times d\rho dT dw_1 \dots dw_{S-1}. \quad (12.44) \end{aligned}$$

В этом случае главной проблемой является то, что функция плотности вероятности P должна быть известна. Существуют различные методы определения функций плотности вероятности, которые используются в различных приложениях.

Уравнение переноса функции плотности вероятности (см., например, [Dorazo, O'Brien, 1974; Pope, 1986; Chen et al., 1989]). Наиболее элегантный путь — решение уравнения переноса функции плотности вероятности. Уравнение переноса, описывающее поведение во времени функции плотности вероятности, может быть получено из уравнений сохранения массы компонентов. Основным преимуществом этого метода является то обстоятельство, что химия может рассматриваться точно (в то время как молекулярный перенос все еще должен моделироваться).

Для численного решения уравнения переноса функция плотности вероятности аппроксимируется большим количеством стохастических частиц, представляющих различные состояния потока. Затем можно использовать методы Монте-Карло для решения уравнений переноса (см. § 13.4). Численное решение требует очень больших затрат времени и ограничено системами с очень небольшим количеством химических компонентов. Таким образом, в этом случае крайне необходимы сокращенные механизмы реакций (см. § 7.4).

Эмпирическое построение функции плотности вероятности. В этом методе функции плотности вероятности строятся с использованием эмпирических знаний о конфигурации. При этом используется тот факт, что основные черты результатов численного моделирования турбулентного пламени не чувствительны к точной форме функции плотности вероятности.

Простым путем построения многомерной функции плотности вероятности является предположение о статистической независимости различных переменных. В этом случае функция плотности вероятности может быть записана как произведение одномерных функций плотности вероятности [Gutheil, Vockhorn, 1987]:

$$P(\rho, T, w_1, \dots, w_{S-1}) = P(\rho)P(T)P(w_1) \dots P(w_{S-1}). \quad (12.45)$$

Конечно, такое разделение некорректно; например T и p в общем

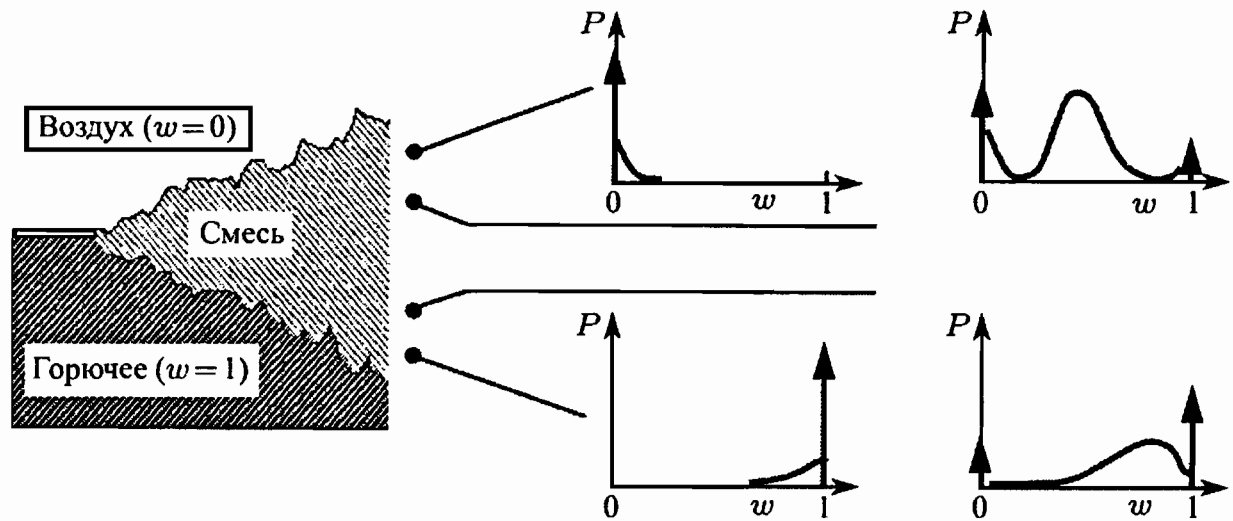


Рис. 12.10. Схематическая иллюстрация функций плотности вероятности для массовой доли горючего в слое турбулентного перемешивания

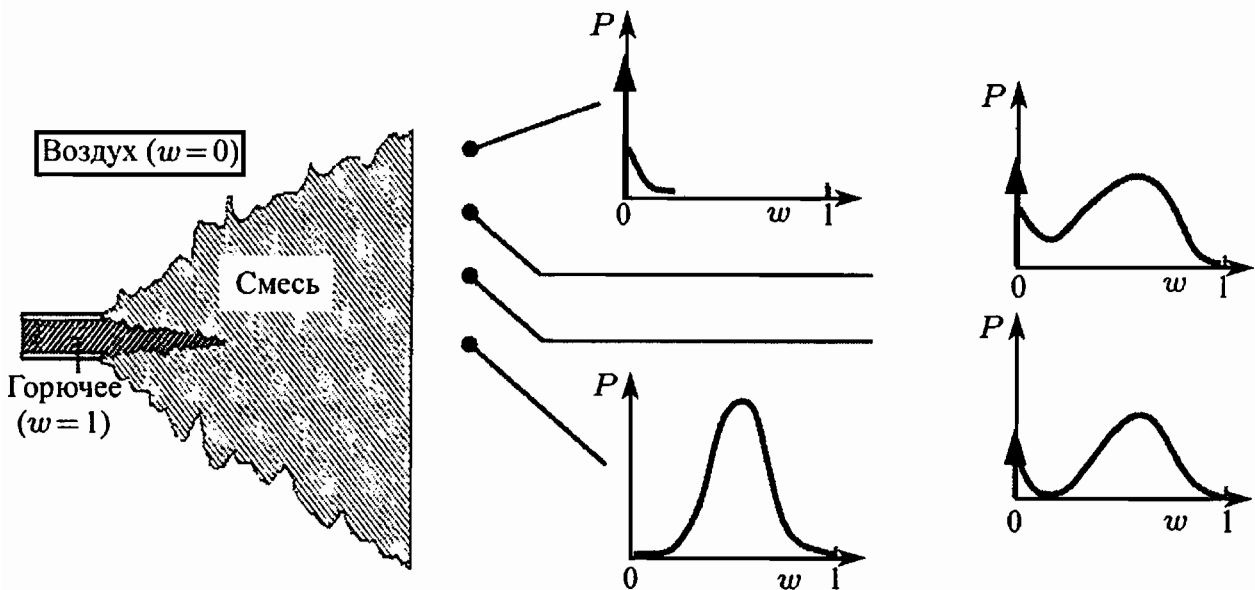


Рис. 12.11. Схематическое представление функций плотности вероятности для массовой доли горючего для различных областей турбулентной струи

случае не являются независимыми переменными, как это видно из закона состояния идеального газа. Поэтому необходимо учитывать дополнительные корреляции между переменными.

Одномерную функцию плотности вероятности можно получить из экспериментов. Ниже приводятся некоторые результаты для простых конфигураций потока [Libby, Williams, 1994].

На рис. 12.10 показаны примеры функций плотности вероятности для массовой доли горючего для различных точек в слое турбулентного перемешивания. Во внешнем потоке вероятность присутствия чистого горючего или окислителя очень высока (стрелки на рисунке), в то время как вероятность присутствия смеси горючего и воздуха мала. В слое перемешивания вероятность нахождения смеси компонентов высока. Таким образом, функция плотности вероятности имеет максимум для определенной доли смеси между 1 и 0.

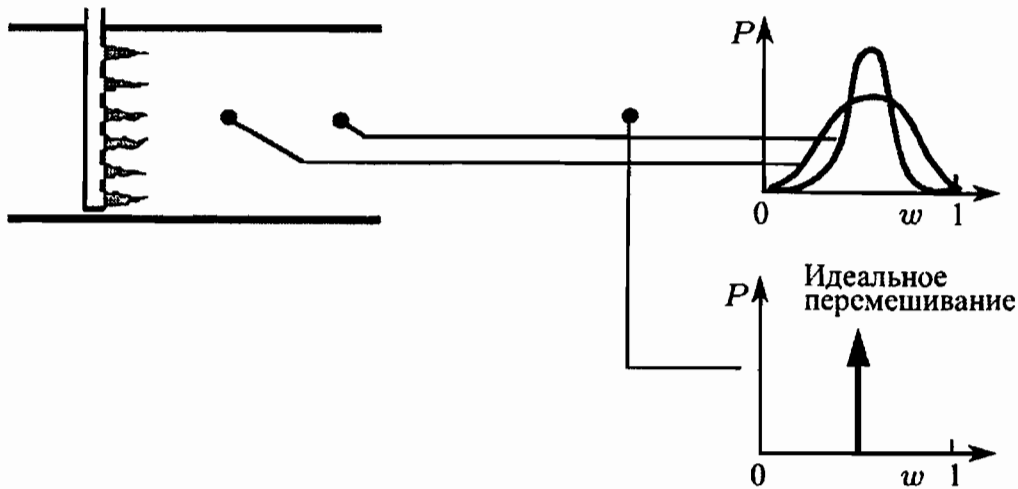


Рис. 12.12. Схематическое изображение функции плотности вероятности для массовой доли горючего для трех различных положений в турбулентном реакторе с множественными струями

Аналогичные результаты получаются и для турбулентной струи, которую можно рассматривать как смешение чистого горючего и некоторой смеси, постоянно разбавляемой окружающим воздухом (рис. 12.11).

В турбулентном реакторе (рис. 12.12) функция плотности вероятности приблизительно соответствует распределению Гаусса. Вероятность полного перемешивания возрастает с ростом расстояния от места подачи потока. Ширина распределения Гаусса асимптотически уменьшается, и оно стремится к дельта-функции Дирака (вероятность полного перемешивания стремится к единице).

Обычно для аналитической аппроксимации одномерных функций плотности вероятности используют усеченные функции Гаусса (или ограниченные функции Гаусса) либо бета-функции, что связано с их относительной простотой.

Усеченная функция Гаусса (рис. 12.13)

состоит из распределения Гаусса и двух дельта-функций Дирака для описания отдельных изолированных пиков [Gutheil, Vockhorn, 1987].

Аналитическое представление этой часто используемой функции дается в работе [Williams, 1984] в следующем виде:

$$P(Z) = \alpha\delta(Z) + \beta\delta(1 - Z) + \gamma \exp(-(Z - \zeta)^2 / (2\sigma^2)). \quad (12.46)$$

Здесь ζ и σ характеризуют положение и ширину распределения Гаусса ($Z = w_i, T, \dots$) соответственно. Нормировочная константа γ получается (для заданных α и β) из соотношения

$$\gamma = \frac{(1 - \alpha - \beta)\sqrt{2\sigma/\pi}}{\operatorname{erf}((1 - \zeta)/\sqrt{2\sigma}) + \operatorname{erf}(\zeta/\sqrt{2\sigma})}, \quad (12.47)$$

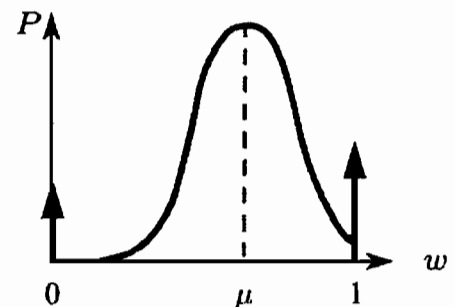


Рис. 12.13. Усеченная функция Гаусса с изолированными пиками

где «erf» обозначает функцию ошибок (интеграл вероятности ошибок), табличные значения которой доступны в математических справочниках (например, в таблицах интегралов).

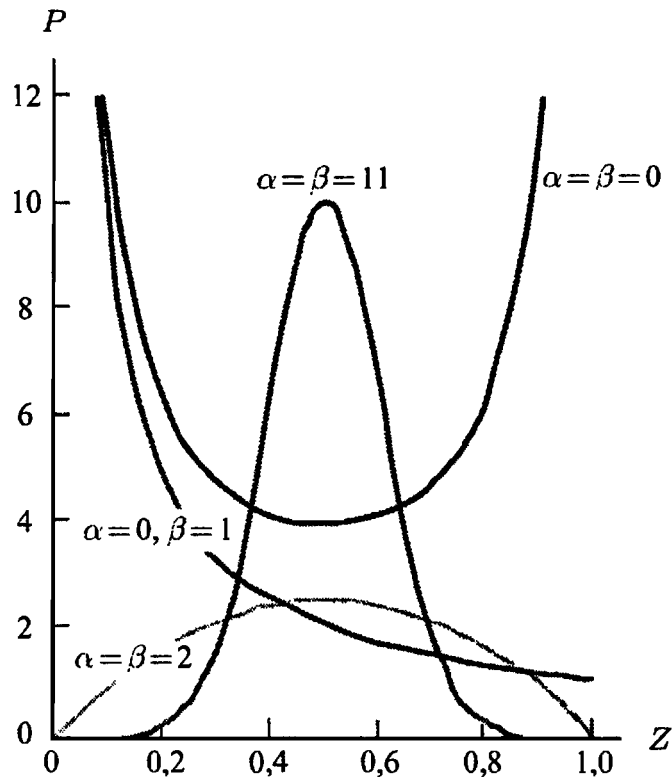


Рис. 12.14. Поведение β -функции для различных комбинаций параметров α и β ; для простоты нормировочная константа γ положена равной 1 [Libby, Williams, 1994]

Бета-функция (она показана на рис. 12.14) обладает тем преимуществом, что имеет только два параметра (α, β) и при этом может принимать самые разнообразные формы [Rhodes, 1979]:

$$P(Z) = \gamma Z^{\alpha-1} (1-Z)^{\beta-1} \quad \text{при} \quad \gamma = \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}. \quad (12.48)$$

Третий параметр получается из условия нормировки: $\int P(z) dZ = 1$. (Отметим, что в математике интеграл вида

$$B(\alpha, \beta) = \int_0^1 t^{\alpha-1} (1-t)^{\beta-1} dt$$

обычно называется β -функцией.) Привлекательность этой функции заключается в том, что константы α и β могут быть получены непосредственно из среднего значения и дисперсии переменной величины Z :

$$\bar{Z} = \frac{\alpha}{\alpha+\beta} \quad \text{и} \quad \overline{Z'^2} = \frac{\bar{Z}(1-\bar{Z})}{1+\alpha+\beta}. \quad (12.49)$$

Легко видеть, что β -функция является весьма гибкой и удобной в использовании двухпараметрической функцией.

12.8. Модели разрушения вихрей

Модели разрушения вихрей представляют собой эмпирические модели для усредненных скоростей реакций в случае «быстрой химии». В этом случае скорость реакции управляется скоростью турбулентной диссипации («перемешанная смесь мгновенно сгорает»). Зона реакции описывается как суперпозиция областей сгоревшего и несгоревшего потоков.

По аналогии с диссипацией турбулентной энергии формулировка Сполдинга [Spalding, 1970] описывает скорость разрушения областей несгоревшего газа на более мелкие фрагменты. Эти фрагменты находятся в достаточно плотном контакте с областями уже сгоревшего газа и, таким образом, температура в них достаточно высока, они реагируют. Для скорости реакции получаем ([Spalding, 1970], см. также § 17.5)

$$\bar{\omega}_\Gamma = -\frac{\bar{\rho}C_\Gamma}{\bar{M}} \sqrt{w_\Gamma''^2} \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}}, \quad \overline{w_\Gamma''^2} \leq \bar{\omega}_\Gamma(1 - \bar{\omega}_\Gamma), \quad (12.50)$$

где индекс Γ обозначает горючее, C_Γ — эмпирическая константа порядка 1.

12.9. Моделирование крупномасштабных вихрей

Моделирование крупномасштабных вихрей [Reynolds, 1989] означает моделирование поля турбулентного потока с использованием прямого численного моделирования, но при этом узловые точки конечно-разностной сетки не распространяются на самые мелкие масштабы. Благодаря этому крупномасштабные детали турбулентного потока определяются прямым численным моделированием с использованием относительно небольшого числа узловых точек, а процессы в более мелких неразрешенных масштабах моделируются как изотропная турбулентность с использованием каких-либо моделей турбулентности, например $(k-\varepsilon)$ -моделей, а в последнее время — линейной модели вихрей [Kerstein, 1992]. Линейная модель применима как для автомобильных двигателей (например, в программе KIVATM; [Amsden et al., 1989]), так и для вычисления метеорологических прогнозов.

12.10. Масштабы турбулентности

Как уже отмечалось выше, турбулентные процессы развиваются на различных масштабах длины. Наибольший масштаб длины соответствует геометрическим размерам системы (интегральный масштаб длины l_0). Длинноволновые (низкочастотные) возмущения связаны

с крупномасштабными вихрями. Эти вихри взаимодействуют и делятся на все более и более мелкие (меньшая длина волны связана с более высокой частотой). Таким образом, наблюдается поток энергии от более крупных вихрей к множеству более мелких. Основная часть кинетической энергии сосредоточена в движущихся крупномасштабных вихрях. Поток энергии прекращается, когда кинетическая энергия совокупности мелких вихрей (с масштабом порядка длины Колмогорова l_K или меньше нее) рассеивается за счет вязкости и превращается в тепло (т.е. в молекулярное движение).

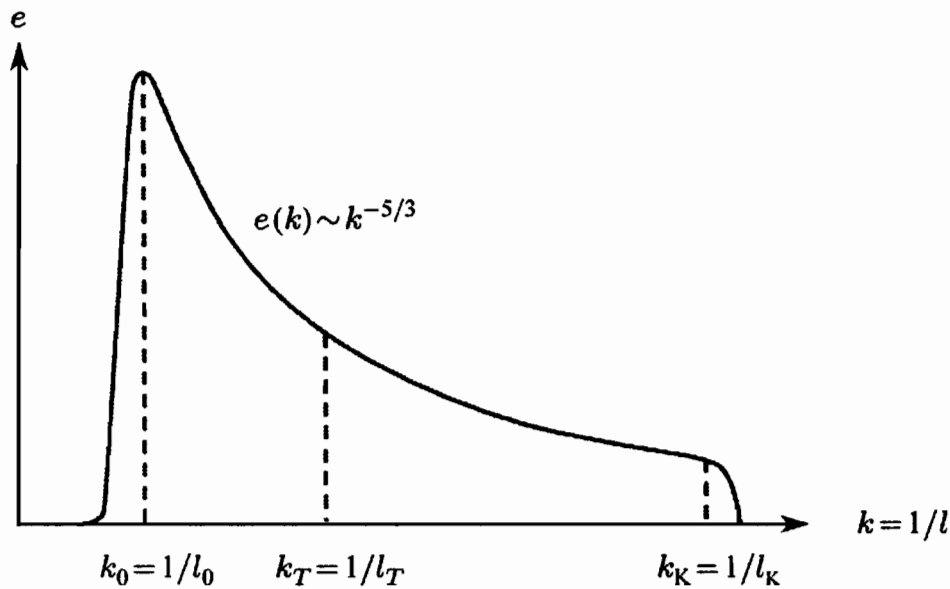


Рис. 12.15. Спектр энергии турбулентности демонстрирующий перенос энергии слева направо

Распределение кинетической энергии турбулентности по спектру вихрей с диаметрами l описывается спектром энергии турбулентного движения (рис. 12.15). Плотность энергии $e(k)$ описывает зависимость кинетической энергии турбулентности (обозначенной здесь как $q(\mathbf{r}, t)$) от волнового числа $k = 1/l$, т.е. от величины, обратной масштабу длины турбулентности:

$$q(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\infty} e(k; \mathbf{r}, t) dk. \quad (12.51)$$

Спектр энергии начинается с интегрального масштаба длины l_0 (который определяется характерными размерами исследуемой системы) и заканчивается на масштабе длины Колмогорова l_K .

На длине Колмогорова время, необходимое вихрю для того, чтобы совершить $1/2$ оборота, равно времени диффузии на расстояние, равное l_K . На более мелких масштабах (меньших длинах) диффузия (и в общем случае молекулярный перенос) происходит быстрее, чем турбулентный перенос; следовательно, турбулентность не развивается на масштабах, меньших l_K .

Для особого случая полностью развитой изотропной турбулентности Колмогоров [Kolmogorov, 1942] получил следующее соотношение:

$$e(k) \propto k^{-5/3}. \quad (12.52)$$

Этот результат позднее проверялся экспериментально. Попытки описать с единых позиций степень турбулентности привели к введению турбулентного числа Рейнольдса [Williams, 1984; Libby, Williams, 1994]:

$$R_l = \frac{\bar{\rho}\sqrt{2q}l_0}{\bar{\mu}}, \quad (12.53)$$

которое определяется интегральным масштабом длины l_0 и кинетической энергией турбулентности q , вместо средней скорости. Турбулентное число Рейнольдса является усовершенствованным вариантом традиционного числа Рейнольдса (Re), которое явно зависит от геометрии потока (см. § 12.1). Длина Колмогорова l_K может быть вычислена из турбулентного числа Рейнольдса по следующему соотношению:

$$R_l = \left(\frac{l_0}{l_K}\right)^{4/3}. \quad (12.54)$$

Таким образом, турбулентное число Рейнольдса является мерой отношения между интегральным масштабом длины и масштабом длины Колмогорова; поэтому турбулентное число Рейнольдса характеризует турбулентные потоки лучше, чем традиционное число Рейнольдса.

Еще одним масштабом длины, который широко используется для описания диссипации, является масштаб длины Тейлора — $l_T = \frac{l_0}{R_l^{1/2}}$. Масштаб турбулентности, основанный на длине Тейлора, можно определить соотношением (см. (12.53))

$$R_T = \frac{\bar{\rho}\sqrt{2q}l_T}{\bar{\mu}}, \quad (12.55)$$

которое приводит к простой зависимости между R_T и R_l :

$$R_T = \sqrt{R_l}. \quad (12.56)$$

В стационарном состоянии скорость диссипации кинетической энергии турбулентности (в правой части спектра) должна быть равна скорости образования энергии турбулентности (в левой части спектра) за счет градиента скорости в пограничных слоях, которые и являются причиной турбулентности.

Анализ размерностей показывает, что скорость диссипации зависит от кинетической энергии q спектра и от интегрального масштаба длины l_0 :

$$\varepsilon = \frac{(2q)^{3/2}}{l_0}. \quad (12.57)$$

Модель каскадной передачи энергии внесла большой вклад в развитие популярной (k - ε)-модели турбулентности.

12.11. Задачи

Задача 12.1. Пластина, нагретая до температуры $T_{\text{плас}} = 500^\circ\text{C}$, помещается в поток газа с температурой $T_0 = 0^\circ\text{C}$ (рис. 12.16). Поток

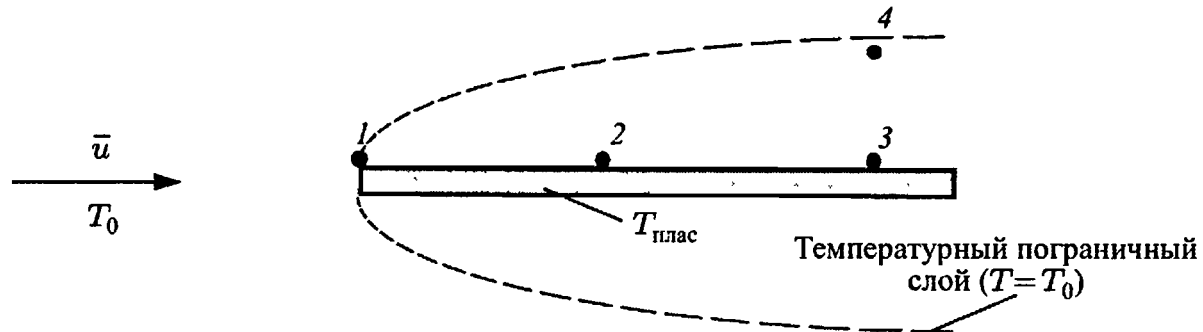


Рис. 12.16. Схема опыта по помещению нагретой пластины в турбулентный поток газа

является турбулентным. В точке 2 температура измеряется 30 раз (см. таблицу).

Т а б л и ц а

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$T, ^\circ\text{C}$	400	392	452	410	363	480	433	472	402	350	210	490	351	421	279
№	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$T, ^\circ\text{C}$	403	404	221	445	292	430	444	370	482	102	412	409	302	480	308

а) Определить среднюю температуру и вероятность того, что температура попадает в интервалы $0 \div 100^\circ\text{C}$, $100 \div 200^\circ\text{C}$, $200 \div 300^\circ\text{C}$, $300 \div 400^\circ\text{C}$, $400 \div 500^\circ\text{C}$ соответственно. Построить результирующую функцию плотности вероятности (заменить дифференциалы разностями).

б) Функция плотности вероятности в точке 2 задается следующим выражением:

$$P(T) = \frac{1}{100[1 - \exp(-S)]} \exp\left(\frac{T - 500^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}}\right) \quad (T \text{ в } ^\circ\text{C}).$$

Показать, что эта функция удовлетворяет условию нормировки и определяет среднюю температуру. Добавить график этой функции к графику, полученному в предыдущем пункте.

в) Построить схематически функции плотности вероятности в точках 1, 2 и 4.

Задача 12.2. Рассмотрим турбулентный поток в трубке. Каковы величины масштаба длины Колмогорова l_K и удельной энергии турбулентности q для диаметра трубки 200 мм и числа Рейнольдса $Re = 15000$? Измерения показывают [Hinze, 1972], что величина $\sqrt{v'^2}/\bar{v}$ равна 5% вдоль осевой линии трубки. Показать, как зависит спек-

тральная плотность $e(k)$ от удельной энергии турбулентности (считать $\bar{v} = \bar{\mu}/\bar{\rho} = 20 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Задача 12.3. Турбулентное перемешивание состоит из двух одновременно протекающих процессов: 1) перемешивание, которое увеличивает площадь поверхности границы раздела и 2) диффузия, которая сглаживает границу раздела. Проиллюстрировать процесс турбулентного перемешивания можно следующим процессом, изображенным на рис. 12.17. При каждом «обороте вихря», который происходит за определенное время, куб с длиной ребра l делится на 8 кубиков. Этот процесс аналогичен процессу деления, когда крупномасштабные вихри распадаются на более мелкие (см. § 12.10).

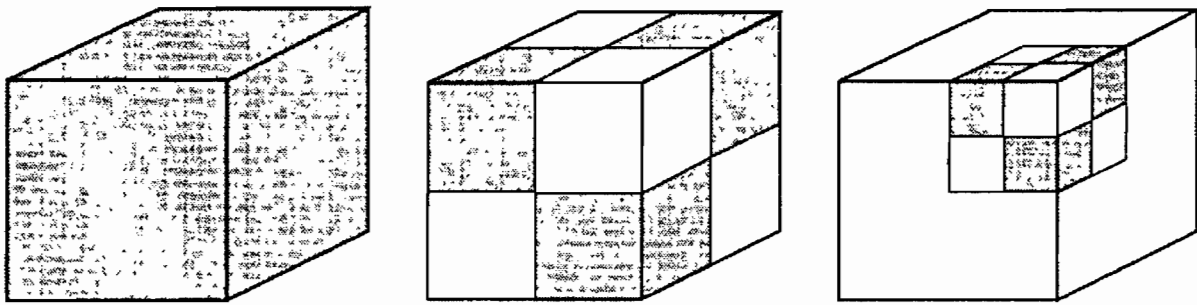


Рис. 12.17. Процесс, демонстрирующий турбулентное перемешивание

а) Убедиться, что после N оборотов вихрей площадь поверхности возрастает с $6l^2$ до $2^{2N} \cdot 6l^2$. Убедиться также, что характерный размер куба уменьшается от величины l до $l/2^N$. Таким образом, если время оборота вихря τ равно 1 мс, площадь возрастает в миллион раз за время, равное 10 мс, и куб с ребром 1 см разбивается на множество кубиков с ребром 10 мкм.

б) Как уже отмечалось, масштаб длины Колмогорова l_K соответствует размеру куба, при котором процесс диффузии разрушает куб за время, равное времени оборота вихря. Длина l_K может быть вычислена по значению коэффициента диффузии в газовой фазе при комнатной температуре ($D = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$) и по характерному времени обращения вихря, равному 1 мс. Вычислить длину Колмогорова по формуле $l_K \approx \sqrt{Dt}$ (см. уравнение (3.14)).

в) Вычислить время, необходимое для того, чтобы уменьшить куб со стороной 1 см до масштаба длины Колмогорова; при таком времени рассматриваемое свойство полностью гомогенно. (Этот пример предполагает, что полное перемешивание и химическая реакция за времена короче, чем 10 мс, не являются чем-то невозможным.)

г) Предполагая только молекулярную диффузию, вычислить характерное время перемешивания (при атмосферном давлении).

ТУРБУЛЕНТНЫЕ ПЛАМЕНА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НЕ ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ

Турбулентные пламена предварительно не перемешанной смеси интересны с точки зрения практических приложений. Они возникают в реактивных двигателях, в дизельных двигателях, паровых котлах, горелках и водородно-кислородных ракетных двигателях. За исключением турбулентного горения предварительно перемешанной смеси в различных двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием (двигатели с циклом Отто), в подавляющем большинстве случаев происходит турбулентное горение предварительно не перемешанной смеси.

Пламена предварительно не перемешанной смеси более безопасны в обращении, чем пламена предварительно перемешанной смеси, так как горючее и окислитель смешиваются непосредственно в камере сгорания. Столь широкое использование горения предварительно не перемешанных смесей на практике является основной причиной разработки многочисленных модельных подходов к численному моделированию этого режима горения.

Ниже будет показано, что представления о ламинарных пламенах предварительно не перемешанной смеси, которые обсуждались в гл. 9, создают основу для понимания турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси. Как уже отмечалось в гл. 9, эти пламена исторически называются диффузионными, поскольку обычно диффузия горючего и воздуха в зону пламени является достаточно медленным процессом по сравнению со скоростями химических реакций между горючим и окислителем в зоне пламени. Так как в диффузионных пламенах определяющим процессом является диффузия, можно было бы предположить, что в пламенах предварительно перемешанной смеси химические процессы, а не процессы диффузии, являются определяющими (что не совсем правильно).

Как было показано в гл. 8, скорость распространения пламени предварительно перемешанной смеси определяется процессами диффузии вдоль градиента концентраций, который поддерживается химическими реакциями (см., например, [Linan, Williams, 1993]). Поскольку диффузия важна для обоих типов пламен, лучше всего подразделять их, называя пламенами предварительно перемешанной и предварительно не перемешанной смеси.

Начнем данную главу с рассмотрения идеализированной модели, которая отражает многие макроскопические черты пламен предварительно не перемешанной смеси. Затем будут исследованы недостатки

идеализированной модели. После этого будут обсуждаться возможные улучшения модели. Как всегда, конечной целью является полное описание горения, теплопередачи и образования вредных выбросов. Как будет видно, несмотря на большой прогресс, который уже достигнут в области моделирования таких пламен, многие вопросы все еще остаются открытыми. Хронику событий на пути этого прогресса можно найти в литературе (см., например, [Bilger, 1976, 1980; Peters, 1987; Libby, Williams, 1994; Dahm et al., 1995; Pope, 1986; Takeno, 1995]).

13.1. Пламена предварительно не перемешанной смеси с равновесной химией

Очень полезным для понимания природы пламен предварительно не перемешанной смеси является предположение о том, что химические реакции очень быстро приводят реагирующую смесь к равновесию, практически за время смешения горючего и окислителя. В рамках этого предположения остается только рассчитать процесс перемешивания горючего с окислителем. Пример турбулентного перемешивания показан на рис. 13.1. Предсказание процесса турбулентного перемешивания в изотермических не реагирующих турбулентных струях является трудноразрешимой проблемой. Еще больше усложняют задачу дополнительные проблемы, связанные с переменной плотностью и объемным расширением из-за тепловыделения при горении. Проблема перемешивания существенно упрощается, если предположить, что коэффициенты диффузии всех скалярных компонентов равны. При этом все компоненты смешиваются аналогично и можно сосредоточить внимание на единственной переменной. Поскольку некоторые молекулы расходятся в химических реакциях, удобнее следить за перемешиванием элементов, так как они в химических реакциях не изменяются. Для того чтобы следить за элементами, необходимо построить скалярную величину, называемую переменной смешения ξ , как это было сделано для ламинарных пламен в § 9.3, используя соотношение

$$\xi = \frac{Z_i - Z_{i2}}{Z_{i1} - Z_{i2}}. \quad (13.1)$$

Вычисляя ξ , можно найти степень перемешивания всех компонентов. Например, струйное пламя в воздухе можно рассматривать как проблему с двумя потоками с массовыми долями элементов Z_{i1} и Z_{i2} в них. (Величина ξ не зависит от выбора элемента i ($i = 1, \dots, M$), но линейно зависит от массовых долей w_j в силу соотношений (13.1) и $Z_i = \sum \mu_{ij} w_j$; см. § 12.5.) В потоке 1 необходимо принять граничное условие $\xi = 1$, а в потоке 2 — граничное условие $\xi = 0$. По мере перемешивания ξ принимает какое-либо значение, попадающее между 0 и 1.

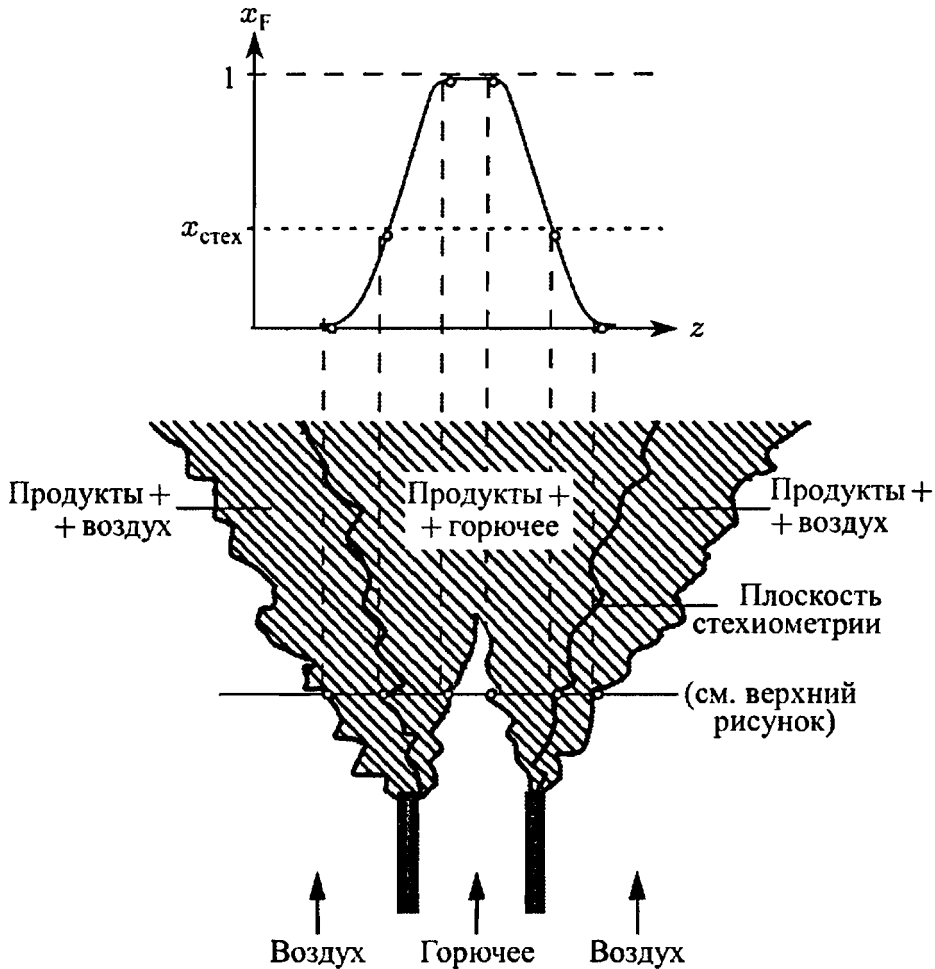


Рис. 13.1. Схематическое изображение моментальной фотографии турбулентного струйного пламени предварительно не перемешанной смеси

В любой точке потока ξ можно рассматривать как массовую долю вещества, пришедшего из потока 1, а $1 - \xi$ — как массовую долю вещества, пришедшего из потока 2.

Используя соотношения (12.21) и (13.1), можно построить уравнение сохранения для переменной смешения ξ :

$$\frac{\partial(\rho\xi)}{\partial t} + \text{div}(\rho v \xi) - \text{div}(\rho D \text{grad } \xi) = 0. \quad (13.2)$$

Следует отметить, что для величины ξ нет членов-источников или стоков и она сохраняется во время химической реакции. Поэтому ее часто называют сохраняющимся скаляром. Если далее предположить, что энергия передается с одинаковой скоростью для всех компонентов, т.е. число Льюиса $Le = \frac{\lambda}{D\rho c_p} = 1$, и теплопроводность отсутствует, то поле энтальпии и поле температуры также могут быть описаны при помощи величины ξ (здесь кинетическая энергия потока считается пренебрежимо малой и, следовательно, давление постоянно):

$$\xi = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2}. \quad (13.3)$$

Таким образом, предполагая: а) равновесную («быструю») химию, б) равные коэффициенты диффузии компонентов и $Le = 1$, в) отсутствие потерь тепла, получим, что все скалярные переменные (температура, массовые доли и плотность) являются известными функциями только переменной смещения. Известная функция представляет равновесный состав. Теперь проблема турбулентного пламени предвзрительно не перемешанной смеси сводится к слежению за поведением величины ξ . Это может быть сделано самыми разнообразными методами, включая метод прямого численного моделирования [Reynolds, 1989], метод моделирования крупных вихрей [McMurtry et al., 1992], интегральный метод Лагранжа [Dahm et al., 1995], а также довольно часто при помощи описания на языке функции плотности вероятности [Pope, 1991].

Среднее по времени величины ξ можно получить (см. (12.28)) после усреднения по времени, используя (весьма неоднозначное) предположение о градиентном переносе (12.23) с коэффициентом турбулентного переноса $\nu_{\text{тур}}$

$$\text{div}(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\tilde{\xi}) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_{\text{тур}}\tilde{\xi}) = 0. \quad (13.4)$$

Если известна функция плотности вероятности для переменной смещения (соотношения компонентов в смеси), можно вычислить средние значения скалярных величин. Таким путем можно решить систему усредненных уравнений сохранения, поскольку в уравнениях (12.24)–(12.28) используются средние плотности. В идеале функция плотности вероятности должна вычисляться из ее собственной системы уравнений сохранения и соответствующих граничных условий [Chen et al., 1989]. Можно добиться значительного упрощения ситуации, если навязать функции плотности вероятности определенную характерную форму, например, рассматривать функцию плотности вероятности, описываемую двумя параметрами, такими как среднее значение и дисперсия величины ξ (например, функцией Гаусса или β -функцией, которые обсуждались в § 12.7). Тогда вместо уравнения сохранения для функции плотности вероятности будет необходимо только уравнение сохранения для среднего значения и дисперсии величины ξ . Уравнение для дисперсии Фавра:

$$\widetilde{\xi''^2} = \frac{\overline{\rho\xi''^2}}{\bar{\rho}},$$

можно получить из уравнения (13.4), умножая его на $\tilde{\xi}$ и проводя последующее усреднение Фавра. Тогда получим [Bilger, 1980]

$$\text{div}(\bar{\rho}\tilde{\mathbf{v}}\widetilde{\xi''^2}) - \text{div}(\bar{\rho}\nu_{\text{тур}}\widetilde{\xi''^2}) = 2\bar{\rho}\nu_{\text{тур}}\text{grad}^2\tilde{\xi} - \overline{2\rho D\text{grad}^2\xi''}, \quad (13.5)$$

где $\text{grad}^2\xi$ обозначает квадрат модуля градиента. Последний член в этом уравнении называется скоростью скалярной диссипации χ . Это

скорость диссипации скалярных флуктуаций, названная так по аналогии с вязкой диссипацией флуктуаций скорости потока. Член χ необходимо моделировать с использованием «известных» переменных, например, в рамках предположения о градиентном переносе:

$$\tilde{\chi} = \frac{2\rho D \overline{\text{grad}^2 \xi''}}{\bar{\rho}} \approx 2D \text{grad}^2 \bar{\xi}. \quad (13.6)$$

Функция плотности вероятности $P(\xi; \mathbf{r})$ может быть построена при помощи переменных $\tilde{\xi}$ и $\tilde{\xi}''^2$ (например, в виде β -функции). После этого можно вычислить все средние значения, так как теперь ρ , w_i и T — известные функции (благодаря предположению о равновесии) переменной ξ :

$$\begin{aligned} \tilde{w}_i(\mathbf{r}) &= \int_0^1 w_i(\xi) \tilde{P}(\xi; \mathbf{r}) d\xi, \\ \tilde{T}(\mathbf{r}) &= \int_0^1 T(\xi) \tilde{P}(\xi; \mathbf{r}) d\xi, \\ \tilde{w}_i''^2(\mathbf{r}) &= \int_0^1 [w_i(\xi) - \tilde{w}_i(\mathbf{r})]^2 \tilde{P}(\xi; \mathbf{r}) d\xi, \\ T''^2(\mathbf{r}) &= \int_0^1 [T(\xi) - \tilde{T}(\mathbf{r})]^2 \tilde{P}(\xi; \mathbf{r}) d\xi. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Здесь \tilde{P} — функция плотности вероятности, усредненная по методу Фавра, которая получается из обычной функции плотности вероятности путем интегрирования с использованием плотности в качестве весовой функции:

$$\tilde{P}(\xi; \mathbf{r}) = \frac{1}{\bar{\rho}} \int_0^\infty \rho P(\rho, \xi; \mathbf{r}) d\rho. \quad (13.8)$$

Окончательная система уравнений включает уравнения сохранения для полей плотности и скорости (например, с использованием дополнительных уравнений (k - ε)-модели), а также уравнения сохранения для величин $\tilde{\xi}$ и $\tilde{\xi}''^2$ переменной смещения ξ . Для $\tilde{\xi}$ и $\tilde{\xi}''^2$ можно построить функцию $P(\xi)$. Благодаря однозначной связи между ξ и всеми скалярными величинами (например, соотношения для равновесного состава реагирующей смеси) можно рассчитать статистическое поведение любой скалярной величины. Эта система уравнений позволяет исследовать длину пламени и пространственные изменения основных параметров, таких как температура и концентрации горючего, кислорода и воды.

Однако из-за предположения о быстрой химии такое пламя никогда не потухнет. Кроме того, в рамках рассматриваемого подхода нельзя предсказать образование сажи (см. гл. 18), а образование окислов азота, являющихся важным загрязняющим агентом (см. гл. 17), предсказывается неправильно. Вместе с тем этими весьма важными аспектами пламен желательнее уметь управлять.

Далее нами будут рассмотрены различные улучшения модели, которые учитывают следствия конечности скоростей химических реакций в противоположность неограниченно высоким скоростям (например, в случае равновесной химии).

13.2. Химические процессы, протекающие с конечной скоростью в предварительно не перемешанной смеси

Если мы хотим ослабить предположение о быстрой химии, то дополнительно к уравнениям сохранения полной массы, энергии и импульса для каждого компонента необходимо уравнение сохранения с химическим членом-источником $M_i\omega_i$:

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v w_i) + \operatorname{div}(\rho D \operatorname{grad} w_i) = M_i\omega_i, \quad i = 1, \dots, S, \quad (13.9)$$

где член-источник представляет собой сумму по всем химическим реакциям, в которых участвует компонент i . Скорости этих химических реакций зависят и от других компонентов, и, что особенно важно, они имеют нелинейную зависимость как от концентрации компонентов, так и от температуры (см. § 12.7). Кроме того, непонятно, как проводить усреднение уравнения (13.9) по времени.

В принципе, если известна функция плотности вероятности для массовых долей компонентов w_i , эти уравнения можно усреднить и решить аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе [Gutheil, Vockhorn, 1987]. Однако этот грандиозный план быстро приведет к ситуации, в которой все мыслимые возможности вычислительной техники окажутся недостаточными для решения такой задачи, особенно если требуются предсказания для системы с более детальной химией, т.е. с большим количеством компонентов.

При увеличении скорости перемешивания сначала один химический процесс отклонится от химического равновесия. Дальнейшее увеличение скорости перемешивания приведет к отклонению другого химического процесса от равновесия. Один за другим химические процессы будут отклоняться от равновесия до тех пор, пока все основные реакции, выделяющие энергию, еще способны конкурировать со скоростью перемешивания. При дальнейшем увеличении скорости перемешивания уже температура начнет отклоняться от равновесной.

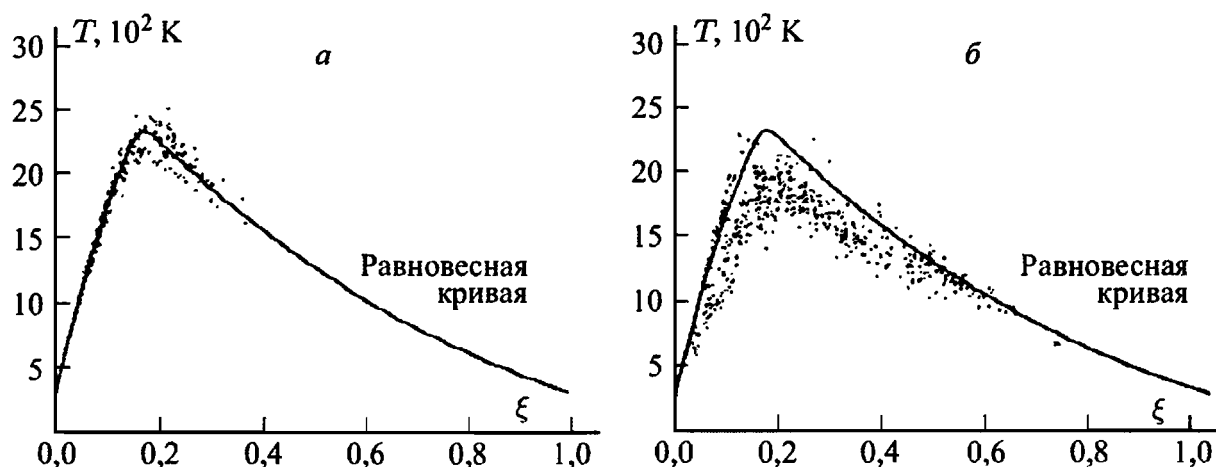


Рис. 13.2. Графики лазерного комбинационного рассеяния при одновременном измерении переменной смещения и температуры в водородном турбулентном струйном пламени предварительно не перемешанной смеси; скорость струи возрастает в три раза при переходе от рисунка *a* к *б* [Magre, Dibble, 1988]

Пример этого процесса показан на рис. 13.2. Здесь демонстрируется умеренное отклонение температуры от температуры химического равновесия. Левый и правый графики получены в одном и том же пламени за исключением того, что скорость струи водорода возросла в три раза при переходе от левого рисунка к правому.

Аппаратура лазерного комбинационного (рамановского) рассеяния дает возможность одновременно измерять соотношение компонентов смеси и температуру. Каждая точка на графике соответствует лазерному импульсу с интервалом в одну микросекунду. Как можно видеть, на рис. 13.2, *a* измерения группируются вокруг линии, соответствующей равновесию. На правом рисунке падение температуры показывает, что скорость перемешивания (соответствующая движению вдоль оси абсцисс справа налево) конкурирует со скоростью тепловыделения в химических реакциях (которая соответствует движению вдоль оси ординат). Измерения явно ложатся ниже линии, соответствующей равновесию. Дальнейшее увеличение скорости струи приводит к внезапному общему тушению пламени.

Другое поведение показано на рис. 13.3. Эти графики переменной смещения и температуры свидетельствуют о локальном тушении пламени внутри основного пламени. На рис. 13.3, *a* показано метановое пламя при низких скоростях перемешивания. На рис. 13.3, *б* приведены результаты для такого же пламени, но для другой точки над срезом горелки, где воздух быстро перемешивается с углеводородным горючим. Локальное тушение пламени проявляется в том, что многие точки ложатся далеко от линии, соответствующей равновесию. Дальнейшее увеличение скорости струи приводит к тушению пламени.

Соответственно, первый уровень уточнения данной равновесной модели заключается в вычислении скорости только первого нерав-

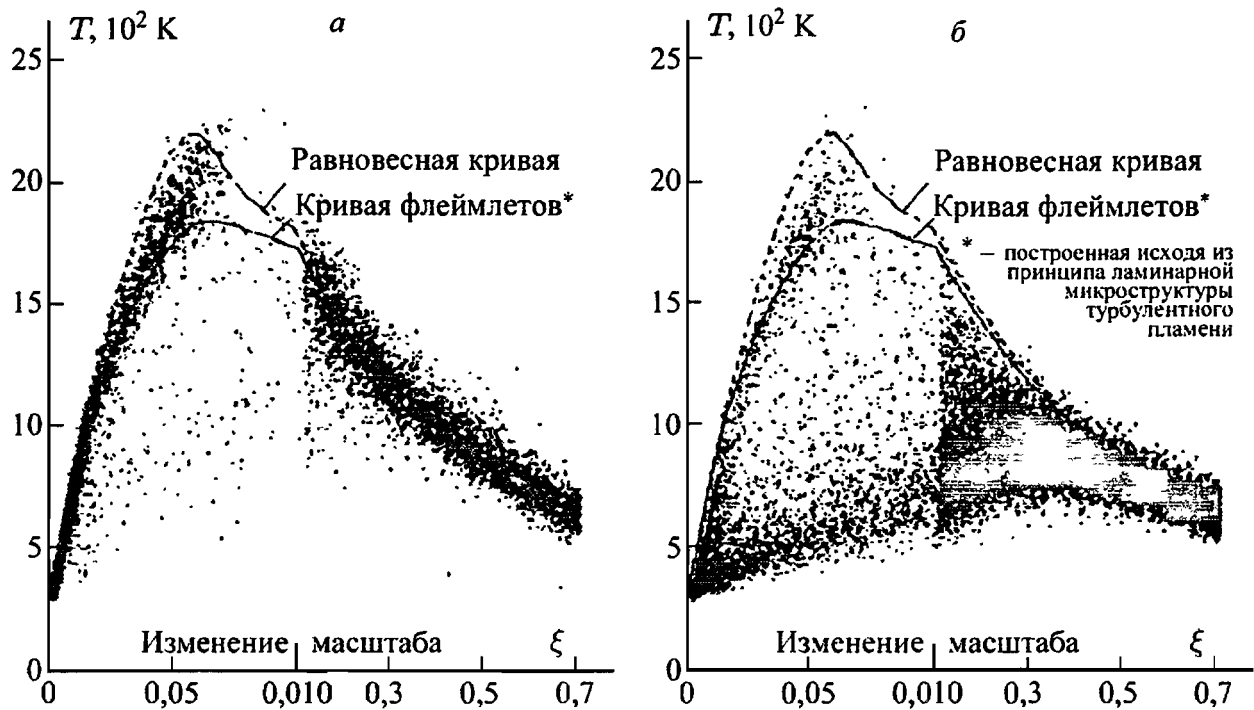


Рис. 13.3. Графики одновременных измерений при помощи лазерного комбинационного рассеяния переменной смешения и температуры в турбулентном струйном метановом пламени предварительно не перемешанной смеси для различных расстояний над срезом горелки: а) $x/D = 10$; б) $x/D = 20$ [Dibble et al., 1987]; масштаб вдоль оси ξ изменен

новесного процесса; остальные (более быстрые) процессы находятся в равновесии. При увеличении скорости перемешивания этот процесс будет и дальше отклоняться от равновесия. Необходим параметр, характеризующий это отклонение.

Ламинарные пламена с противотоком (см. гл. 9) имеют решения, которые все сильнее отклоняются от равновесия при увеличении скорости перемешивания (как это было показано на рис. 3.4).

Скорость перемешивания характеризуется скоростью скалярной диссипации

$$\chi = 2D(\text{grad } \xi)^2,$$

которая связана со скоростью деформации a следующим соотношением [Dahm, Bish, 1993; Bish, Dahm, 1995]:

$$a = 2\pi D \left[\frac{\text{grad } \xi \text{ grad } \xi}{(\xi^+ - \xi^-)^2} \right] \exp 2 \left\{ \text{erf}^{-1} \left[\frac{\xi - (1/2)(\xi^+ - \xi^-)}{(1/2)(\xi^+ - \xi^-)} \right] \right\}^2 \quad (13.10)$$

в локально двумерном потоке. (Для геометрии потока Tsuji, изображенной на рис. 9.1, скорость деформации обычно аппроксимируется решением для потенциального потока: $a = 2V/R$.) Это уравнение правильно отражает тот факт, что при любой скорости деформации a скалярная диссипация может быть высокой или низкой в зависимости от того, велика или мала разница между максимальным ξ^+ и минимальным ξ^- значениями.

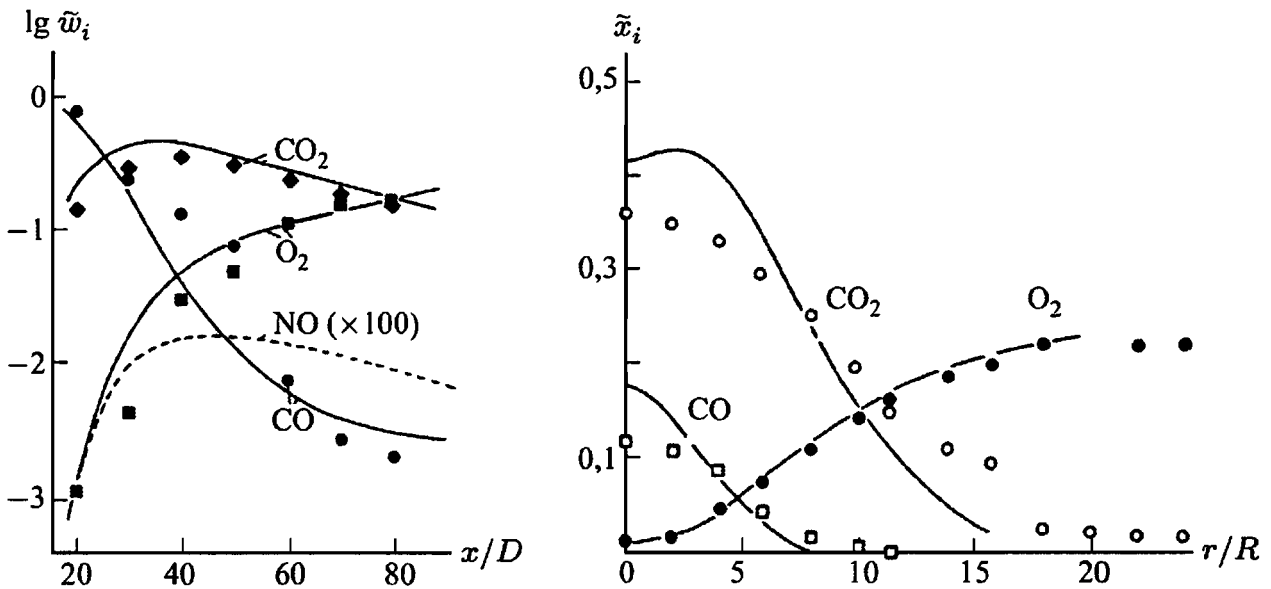


Рис. 13.4. Расчетные и экспериментально измеренные профили концентраций в турбулентном струйном диффузионном пламени CO-воздух; показаны а) радиальные и б) аксиальные профили концентраций; $D = 2R$ — диаметр выпускного отверстия горелки

Таким образом, естественно использовать скорость скалярной диссипации как параметр, описывающий отклонение от химического равновесия. Соответственно, для того чтобы улучшить равновесную модель турбулентного пламени, можно использовать это однозначное соотношение вместо равновесных соотношений. Последнее равноценно предположению о том, что турбулентное пламя предварительно не перемешанной смеси представляет собой ансамбль элементарных очагов ламинарных пламен предварительно не перемешанной смеси, каждое с одинаковой скоростью скалярной диссипации χ . Эта модель гораздо более совершенна. Она может предсказывать неравновесные концентрации CO, NO и других вредных выбросов.

Модель можно улучшить и дальше, если допустить, что ансамбль очагов ламинарного пламени имеет распределение скоростей скалярной диссипации как следствие пространственного и временного распределений скоростей пламени, обусловленных вращением вихрей. Модель этого распределения будет представлена ниже.

Для заданной скорости скалярной диссипации χ концентрация компонентов в любой точке очага ламинарного пламени является однозначной функцией ξ :

$$w_i = w_i^{(F)}(\xi), \quad \frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{\partial w_i^{(F)}}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

$$\text{и } \text{grad } w_i = \frac{\partial w_i^{(F)}}{\partial \xi} \text{grad } \xi.$$

Подстановка в уравнение сохранения для w_i дает (только если принять сделанные выше предположения) следующее уравнение [Bilger,

1980; Peters, 1987]:

$$\frac{\partial w_i^{(F)}}{\partial \xi} \left[\frac{\partial(\rho \xi)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \xi) - \operatorname{div}(\rho D \operatorname{grad} \xi) \right] - \rho D (\operatorname{grad} \xi)^2 \frac{\partial^2 w_i^{(F)}}{\partial \xi^2} = M_i \omega_i.$$

Согласно (13.4) член в квадратных скобках исчезает, и мы получаем уравнение для очага ламинарного пламени:

$$-\rho D \operatorname{grad}^2 \xi \frac{\partial^2 w_i^{(F)}}{\partial \xi^2} = M_i \omega_i. \quad (13.11)$$

Усреднение Фавра приводит к усредненной скорости реакции:

$$\overline{M_i \omega_i} = -\frac{1}{2} \bar{\rho} \int_0^1 \int_0^\infty \chi \frac{\partial^2 w_i^{(F)}}{\partial \xi^2} \tilde{P}(\chi, \xi) d\chi d\xi, \quad (13.12)$$

где $\chi = 2D(\operatorname{grad} \xi)^2$ представляет собой скорость скалярной диссипации как меру скорости перемешивания.

Зависимость массовых долей w_i от соотношения компонентов смеси (переменной смешения), которая должна быть известна для того, чтобы вычислить член

$$\frac{\partial^2 w_i^{(F)}}{\partial \xi^2},$$

обычно определяется из моделирования ламинарных пламен предварительно не перемешанной смеси или из эксперимента (см. гл. 9). Используя (13.12), систему уравнений (12.24)–(12.28) можно решить, если известна функция плотности вероятности $\tilde{P}(\chi, \xi)$.

Целесообразно предположить, что величины χ и ξ статистически независимы, так что можно использовать процедуру факторизации (разложения на множители):

$$\tilde{P}(\chi, \xi) = \tilde{P}_1(\chi) \cdot \tilde{P}_2(\xi)$$

[Peters, 1987]. Следуя идее Колмогорова, для представления $\tilde{P}_1(\chi)$ используется логнормальное распределение (см., например, [Liew et al., 1984; Vuch, Dahm, 1996, 1998a, b]), в то время как для представления $\tilde{P}_2(\xi)$ используется β -функция (см. § 12.7).

Описываемый метод требует решения всех усредненных уравнений сохранения для компонентов (13.9), где правая часть (13.9) вычисляется с использованием (13.12), и поэтому требует очень больших затрат времени на вычисления. Однако, согласно сделанным выше предположениям, массовые доли, температура и плотность являются однозначными функциями соотношения компонентов смеси (переменной смешения) и скорости скалярной диссипации χ . Таким образом, более элегантный способ — вычислить плотность, массовые доли и температуру, используя функцию плотности вероятности для χ и ξ ;

по аналогии с (13.7) получаем следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\bar{\rho}(\mathbf{r}) &= \int_0^1 \int_0^\infty \rho^{(F)}(\chi, \xi) P(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi, \\ \tilde{w}_i(\mathbf{r}) &= \int_0^1 \int_0^\infty w_i^{(F)}(\chi, \xi) \tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi, \\ \tilde{T}(\mathbf{r}) &= \int_0^1 \int_0^\infty T^{(F)}(\chi, \xi) \tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi, \\ \widetilde{w_i'^2}(\mathbf{r}) &= \int_0^1 \int_0^\infty [w_i^{(F)}(\chi, \xi) - \tilde{w}_i^{(F)}(\mathbf{r})]^2 \tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi, \\ \widetilde{T'^2}(\mathbf{r}) &= \int_0^1 \int_0^\infty [T^{(F)}(\chi, \xi) - \tilde{T}^{(F)}(\mathbf{r})]^2 \tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi.\end{aligned}\quad (13.13)$$

Здесь $\tilde{P}(\chi, \xi)$ — снова усредненная по методу Фавра функция плотности вероятности:

$$\tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) = \frac{1}{\bar{\rho}} \int_0^\infty \rho^{(F)} P(\rho^{(F)}, \chi, \xi; \mathbf{r}) d\rho^{(F)}. \quad (13.14)$$

Предположив в качестве первого приближения, что плотность $\rho^{(F)}$ зависит только от соотношения компонентов смеси ξ (переменной смешения), получим следующее соотношение между обычной и усредненной по методу Фавра функциями плотности вероятности:

$$\tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) = \frac{\rho^{(F)}(\xi)}{\bar{\rho}(\mathbf{r})} P(\chi, \xi; \mathbf{r}). \quad (13.15)$$

Необходимым условием для использования соотношений (13.13) является знание зависимостей $\rho^{(F)} = \rho^{(F)}(\chi, \xi)$, $w_i^{(F)} = w_i^{(F)}(\chi, \xi)$, $T^{(F)} = T^{(F)}(\chi, \xi)$ из моделирования фронтов ламинарных пламен предварительно не перемешанной смеси. Таким образом, для различных скоростей диссипации χ необходимы библиотеки структур пламени $\rho^{(F)} = \rho^{(F)}(\xi)$, $w_i^{(F)} = w_i^{(F)}(\xi)$, $T^{(F)} = T^{(F)}(\xi)$. Вычисление таких библиотек для сотен различных структур ламинарного пламени (например, для различных давлений и температур несгоревшего газа) требует очень много времени, но эти расчеты необходимо провести лишь один раз. Затем вычисление средних значений, согласно (13.13), достаточно просто и очевидно (см. [Rogg et al., 1987; Gill et al., 1994]).

Описанная выше модель дает достаточно хорошие результаты при относительно небольших затратах, если выполняется предположение о том, что турбулентное пламя можно представить как суперпозицию очагов ламинарного пламени (концепция микроламинарных пламен). Для того чтобы продемонстрировать это, на рис. 13.4 показаны экспериментально измеренные [Razdan, Stevens, 1985] и расчетные (с использованием концепции микроламинарных пламен; [Behrendt et al., 1987]) профили концентрации в турбулентном струйном пламени предварительно не перемешанной смеси СО-воздух. Система СО-воздух имеет то преимущество, что предположение о равенстве коэффициентов диффузии выполняется достаточно хорошо и что температура не уменьшается за счет излучения сажи.

13.3. Погасание пламени

Ламинарные пламена с противотоком предварительно не перемешанной смеси обсуждались в гл. 9. Было показано, что такой характерный параметр, как температура пламени, сильно зависит от скорости скалярной диссипации χ , описывающей скорость перемешивания, которая связана со скоростью деформации a соотношением (13.10).

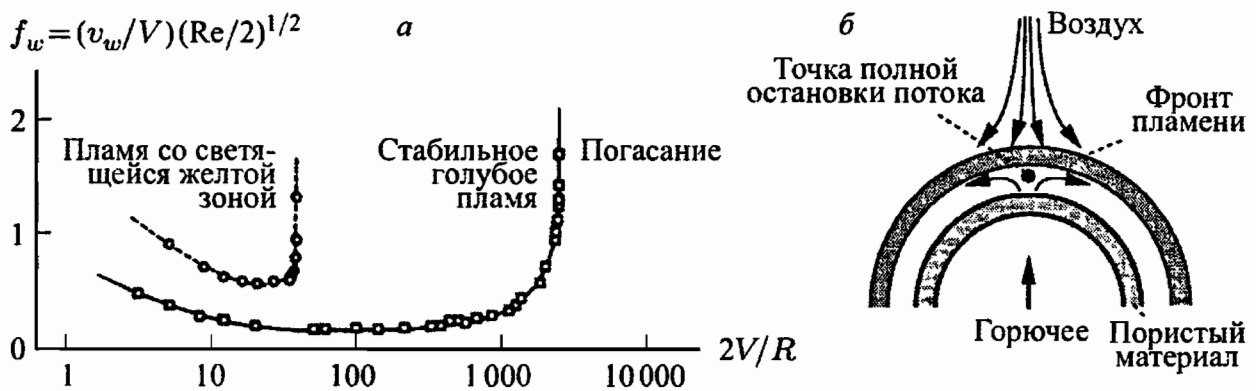


Рис. 13.5. Диаграмма стабильности ламинарного диффузионного пламени с противотоком (а) (измерения [Tsuji, Yamaoka, 1967]) и конфигурация используемой горелки (б)

Если значение χ достаточно велико, ламинарное пламя предварительно не перемешанной смеси гаснет. Это поведение показано на рис. 13.5 [Tsuji, Yamaoka, 1967]. Пламя сдувается, когда значение скорости скалярной диссипации становится выше критического χ_q (соответствующего критической скорости V потока воздуха). Величина f_w представляет собой безразмерный параметр истечения потока, который может быть вычислен по скорости V потока воздуха, скорости истечения потока горючего v_w , числу Рейнольдса Re и радиусу цилиндра R . Скорость деформации приблизительно описывается соотношением $a = 2V/R$ (см. гл. 9).

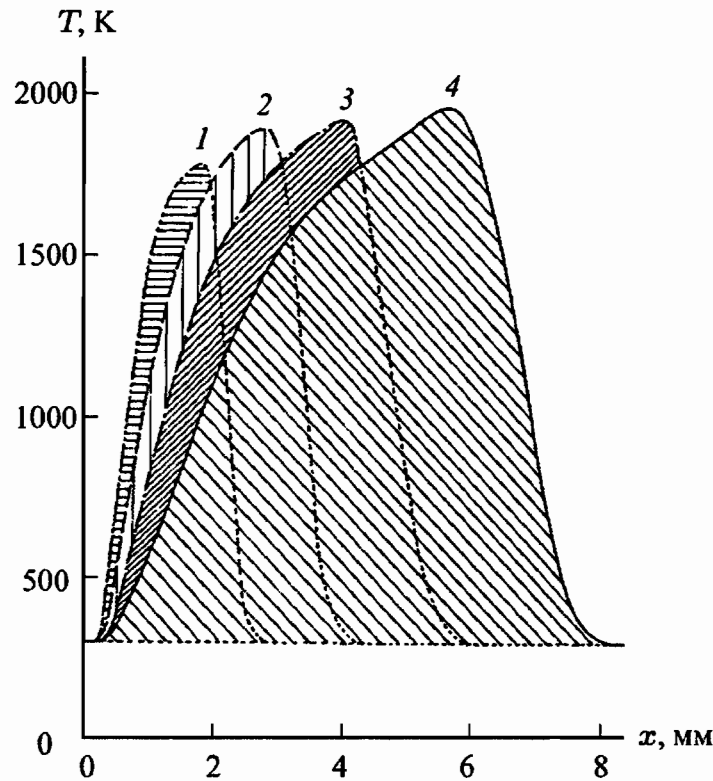


Рис. 13.6. Расчетные профили температуры в пламени с противотоком метановоздушной смеси для разных скоростей скалярной диссипации χ : 1 — $20,6 \text{ с}^{-1}$; 2 — $9,4 \text{ с}^{-1}$; 3 — $4,4 \text{ с}^{-1}$; 4 — $2,0 \text{ с}^{-1}$ [Rogg et al., 1987]; погасание происходит при $\chi > 20,6 \text{ с}^{-1}$; температура несгоревшего газа $T = 298 \text{ К}$ со стороны горючего и окислителя; $p = 1 \text{ бар}$

На рис. 13.6 показаны расчетные профили температуры для нескольких скоростей скалярной диссипации χ в пламени с противотоком предварительно не перемешанной смеси. Максимальная температура пламени уменьшается с увеличением скорости скалярной диссипации. Для скорости скалярной диссипации, превышающей критическое значение χ_q (здесь $\chi_q = 20,6 \text{ с}^{-1}$; q обозначает тушение «quenching»), наблюдается погасание пламени [Rogg et al., 1987]. Температура падает, поскольку скорость конвективно-диффузионного отвода тепла увеличивается, в то время как скорость тепловыделения уменьшается из-за уменьшения скорости химических реакций и из-за уменьшения времени пребывания реагентов в зоне пламени. Внезапное погасание пламени полностью соответствует анализу воспламенения–погасания, проведенному в § 10.1 (см. рис. 10.1). Также как и в случае пламен предварительно не перемешанной смеси, «анемичные» пламена вблизи точки погасания чувствительны к числу Льюиса $Le = D\rho C_p/\lambda$, т.е. к отношению скорости термодиффузии и скорости массовой диффузии [Tsuji, Yamaoka, 1967; Peters, Warnatz, 1982].

Отрыв турбулентного пламени, показанный на рис. 13.7, можно объяснить погасанием за счет скалярной диссипации. Скалярная диссипация максимальна вблизи выпускного отверстия, где скаляр ξ принимает свое максимальное (ξ^+) и минимальное (ξ^-) значения и где

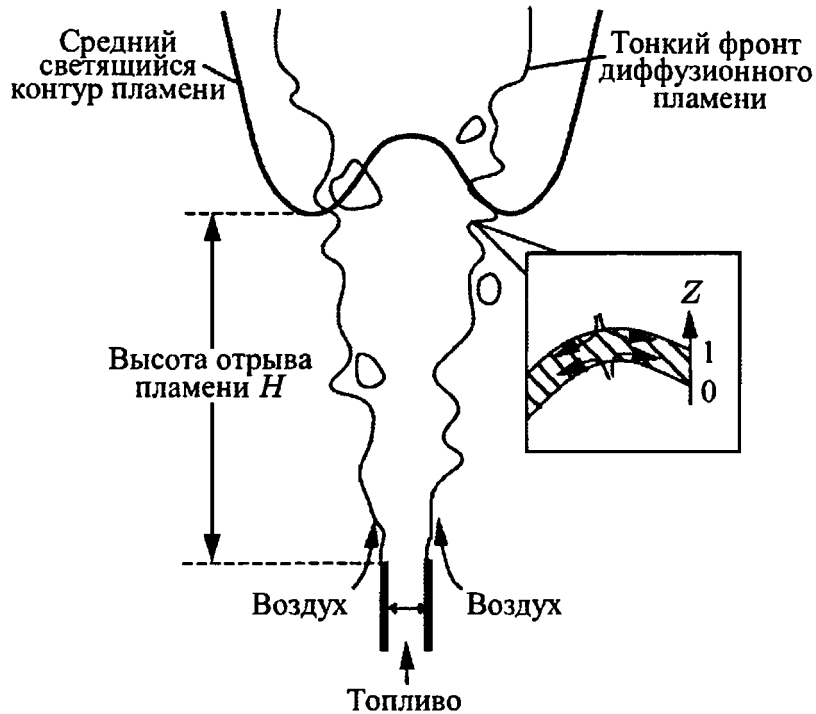


Рис. 13.7. Схематическая иллюстрация отрыва турбулентного струйного пламени предварительно не перемешанной смеси; на врезке показано как фронт ламинарного пламени с противотоком отображается на поле турбулентного потока

скорость деформации максимальна. Поэтому погасание пламени наблюдается в этом месте. Таким образом, контур усредненной люминисценции пламени показывает отрыв пламени, высота которого возрастает с ростом скорости потока. Практически важным выводом, который следует из этого рассмотрения, является возможность оптимизации процесса тушения (например, горящих нефтяных скважин) путем охлаждения нижней части пламени, где тенденция к погасанию наиболее выражена за счет максимальной деформации.

При моделировании турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси процессы погасания пламени могут быть учтены, если только для определения средних плотности, температуры и массовых долей интегрирование по скорости скалярной диссипации проводится по интервалам, где погасания пламени нет, например

$$\begin{aligned} \tilde{T}(\mathbf{r}) = & \int_0^1 \int_0^{\chi_q} T^{(F)}(\chi, \xi) \tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi + \\ & + \int_0^1 \int_{\chi_q}^{\infty} T_0(\chi, \xi) \tilde{P}(\chi, \xi; \mathbf{r}) d\chi d\xi. \quad (13.16) \end{aligned}$$

Аналогичное выражение легко может быть записано и для других параметров, усредненных в (13.13).

Погасание в пламенах предварительно не перемешанной смеси сопровождается локальным предварительным перемешиванием реаген-

тов. Это приводит к очень сложному случаю турбулентного пламени частично перемешанной смеси, когда необходимо вводить дополнительную переменную в функцию плотности вероятности для того, чтобы описать степень предварительного перемешивания смеси [Rogg et al., 1987]. Обсуждение процессов в турбулентных пламенах предварительно перемешанной смеси будет проведено в гл. 14.

13.4. Моделирование турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси с использованием формализма функции плотности вероятности

В гл. 12 было отмечено, что замыкающая проблема вычисления химического члена-источника может быть решена, если совокупные функции плотности вероятности скалярных переменных известны. Один из подходов заключается в том, что форма функции плотности вероятности задается определенной аналитической функцией. В качестве примеров можно привести «усеченную» функцию Гаусса и β -функцию. Эти функции определяются с использованием среднего от величины и дисперсии величины определенного параметра. Из уравнений Навье–Стокса можно получить уравнения сохранения для каждого из этих двух моментов, а затем решить их. При помощи аналитических функций плотности вероятности был достигнут значительный прогресс (см., например, [Libby, Williams, 1994]). Однако фактическая функция плотности вероятности часто имеет такие черты, которые трудно воспроизвести с использованием двухпараметрических аналитических функций. В принципе, любую функцию плотности вероятности можно представить как сумму взвешенных моментов этой функции. На практике, однако, получение и затем решение дополнительных уравнений сохранения для более высоких моментов функции плотности вероятности оказалось неудобным и трудноосуществимым.

Форма совокупной скалярной функции плотности вероятности является следствием процессов перемешивания потоков и химических реакций. Поэтому, в принципе, функция плотности вероятности может быть получена из решения уравнений Навье–Стокса. Из этих уравнений можно получить уравнение сохранения для совокупной функции плотности вероятности для скоростей и скалярных величин [Pore, 1986]. Пусть совокупная функция плотности вероятности

$$f(v_x, v_y, v_z, \psi_1, \dots, \psi_n; x, y, z, t) dv_x dv_y dv_z d\psi_1 \dots d\psi_n$$

обозначает вероятность того, что в момент времени t в точке с координатами x, y, z скорость потока имеет компоненты скорости в ин-

тервале от v_i до $v_i + dv_i$ и что скалярные величины (массовые доли, плотность, энтальпия) попадают в интервал от Ψ_α до $\Psi_\alpha + d\Psi_\alpha$. Тогда уравнение сохранения, описывающее эволюцию во времени функции плотности вероятности, примет вид [Pore, 1986; Pore, 1991]

$$\begin{aligned} \rho(\Psi) \frac{\partial f}{\partial t} + \rho(\Psi) \sum_{j=1}^3 \left(v_j \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) + \\ + \sum_{j=1}^3 \left(\left[\rho(\Psi) g_j - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} \right] \frac{\partial f}{\partial v_j} \right) + \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} [\rho(\Psi) S_\alpha(\Psi) f] \right) = \\ = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial v_j} \left[\left\langle \frac{\partial p'}{\partial x_j} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} \mid \mathbf{v}, \Psi \right\rangle f \right] \right) + \\ + \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\sum_{i=1}^3 \left\langle \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} \mid \mathbf{v}, \Psi \right\rangle f \right] \right), \quad (13.17) \end{aligned}$$

где x_i — координаты x , y и z соответственно; g_i — силы гравитации в направлении x , y и z ; Ψ — n -размерный вектор скалярных величин; v_j — компоненты скорости вектора скорости потока \mathbf{v} ; S_α — члены-источники для скалярных величин (например, химические члены-источники); τ_{ij} — компоненты тензора напряжений; J_i^α — компоненты молекулярного потока (например, диффузионный поток или поток за счет теплопроводности) скалярной величины α в направлении i . Члены $\langle q | \mathbf{v} \Psi \rangle$ обозначают условное математическое ожидание для переменной q . Так, $\langle q | \mathbf{v} \Psi \rangle$ есть среднее от величины q при условии, что скорость и состав смеси имеют значения \mathbf{v} и Ψ соответственно. На языке физики эти члены представляют собой математическое ожидание, определяющее среднее для молекулярных потоков для заданной величины скорости и скалярных величин.

Первый член в левой части уравнения описывает временное изменение функции плотности вероятности, второй член — конвективный перенос, т.е. перенос в физическом пространстве, третий — перенос в пространстве скоростей за счет сил гравитации и градиентов давления, а четвертый — перенос в пространстве составов за счет членов-источников (например, за счет химических реакций). Важно отметить, что все члены в левой части уравнения записываются в аналитическом виде. В частности, основным преимуществом подхода, использующего функцию плотности вероятности, является то, что химические реакции при этом описываются точно.

Однако математические ожидания $\langle q | \mathbf{v} \Psi \rangle$, описывающие молекулярный поток, в правой части уравнения не записываются в аналитической форме, и их необходимо моделировать отдельно. Поэтому необходимо постулировать функциональную связь между молекулярным потоком и «известными» (т.е. рассчитанными) величинами. Для рассматриваемой модели необходимо предположение, что функция

плотности вероятности, построенная в одной точке, является достаточной для описания потока. Такие односточечные описания потенциально ограничены, поскольку не несут информации о пространственных корреляциях.

Даже если упростить задачу и пренебречь пространственными корреляциями, уравнение эволюции односточечной функции плотности вероятности (13.17) не так просто решить, используя современные компьютеры. Проблема решения уравнения (13.17) связана с его высокой размерностью. В то время как в уравнениях Навье–Стокса независимыми переменными являются только время и пространственные координаты, в уравнении эволюции функции плотности вероятности (13.17) независимыми переменными являются все скалярные величины и все компоненты скорости. Таким образом, трудности решения системы уравнений Навье–Стокса будут значительно возрастать, когда нужно будет решать ее с добавлением уравнений переноса функции плотности вероятности.

Для решения данной проблемы было предложено использовать метод Монте-Карло. В рамках этого метода функция плотности вероятности представляется большим количеством стохастических частиц (например, 100000 для двумерных систем). Эти частицы эволюционируют со временем под действием конвекции, химических реакций, молекулярного переноса и гравитационных сил; таким образом имитируется поведение функции плотности вероятности (детали см. в работе [Pore, 1986]).

В практических приложениях совокупная функция плотности вероятности для скалярных величин и скорости потока $f(\mathbf{v}, T, w_i, \rho)$ сводится к функции плотности вероятности для скалярных величин для точной интерпретации химических реакций, а поле скорости потока вычисляется по стандартной турбулентной модели (например, $(k-\epsilon)$ -модели), основанной на усредненных уравнениях Навье–Стокса (модель турбулентного потока).

Обе модели связываются через плотность ρ . Модель, основанная на функции плотности вероятности, позволяет рассчитать поле плотности, которое затем используется в модели турбулентного потока. Затем рассчитывается новое поле потока, и эта информация передается обратно в компьютерную программу для расчета функции плотности вероятности. Процедура повторяется до тех пор, пока итерации не сойдутся [Nau et al., 1996].

Такой гибрид моделей (модель функции плотности вероятности плюс модель турбулентного потока) дает реалистическое описание турбулентных пламен. В качестве примера на рис. 13.8 приведено сравнение результатов экспериментальных измерений, полученных в пламени с рециркуляцией предварительно не перемешанной метановоздушной смеси, с результатами расчетов, основанных на комбинации методов функции плотности вероятности и модели турбулентного

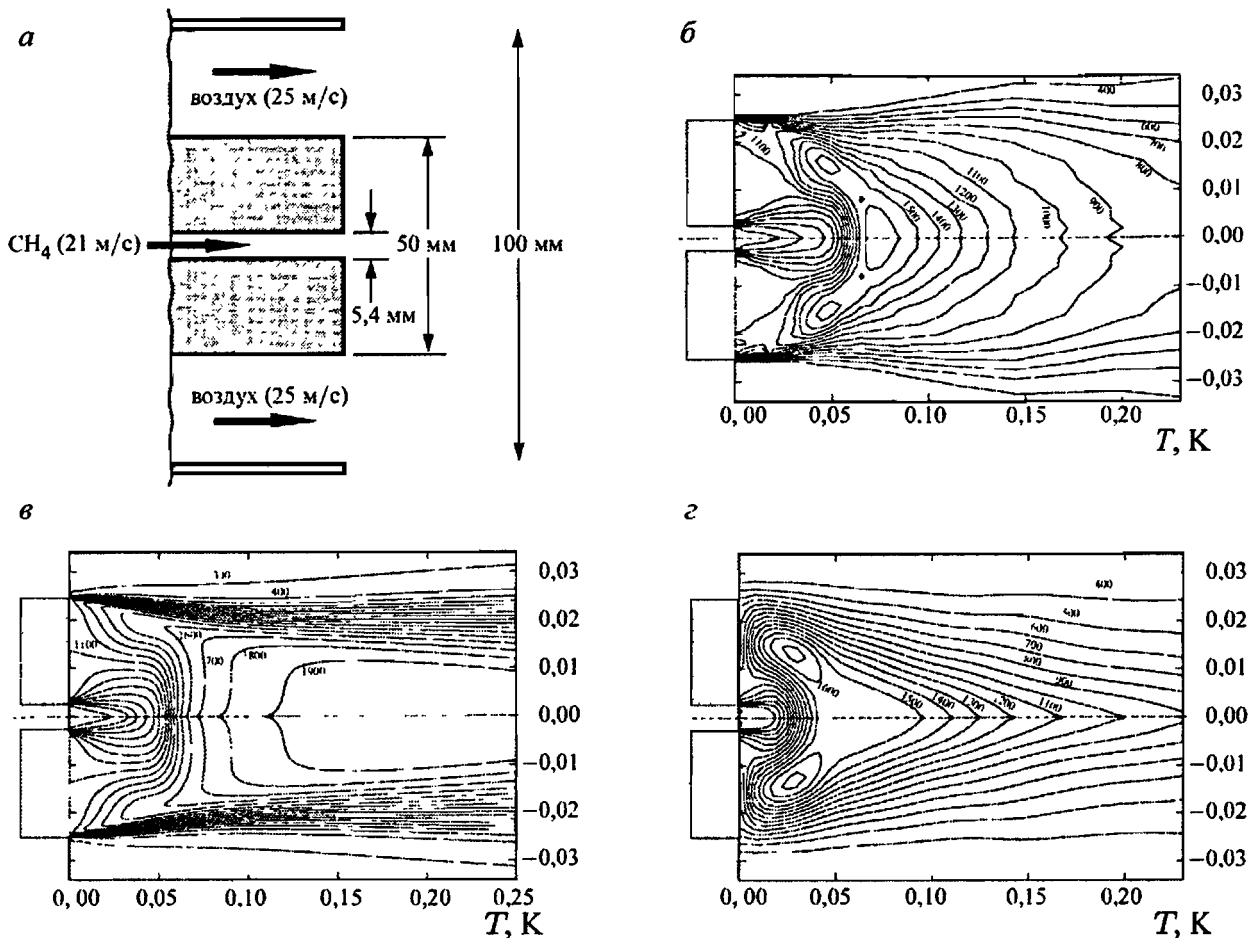


Рис. 13.8. Струйное пламя метановоздушной смеси CH_4 –воздух [Nau et al., 1996]; а) конфигурация пламени; б) экспериментально измеренная температура, $T_{\max} = 1600$ К [Perrin et al., 1990]; в) модель разрушения вихрей, $T_{\max} = 1900$ К; г) комбинация модели функции плотности вероятности и модели турбулентной струи, $T_{\max} = 1600$ К

потока; при этом для моделирования детальной химической кинетики использовалась модель характеристического многообразия низкой размерности (см. § 7.4). Согласие достаточно хорошее. Эта модель также является очевидным улучшением модели разрушения вихрей (усложненная модель разрушения вихрей, см. § 12.8), в которой предполагается, что скорость химических реакций гораздо выше, чем скорость перемешивания и, следовательно, вычисляются только скорости перемешивания (скорости разрушения вихрей). Из рис. 13.8 видно, что предположение о быстрой химии существенно переоценивает количество образовавшихся продуктов и, следовательно, переоценивает повышение температуры. Поэтому предсказываемые концентрации окисла азота NO будут слишком высокими.

13.5. Задачи

Задача 13.1. Рассмотрим цилиндр, открытый с обеих сторон (рис. 13.9); окислитель (атомарный кислород) протекает над одним открытым концом цилиндра, а горючее (атомарный фтор) — над про-

тивоположным открытым концом; горючее и окислитель реагируют согласно реакции $F + 2O \rightarrow 3P$.

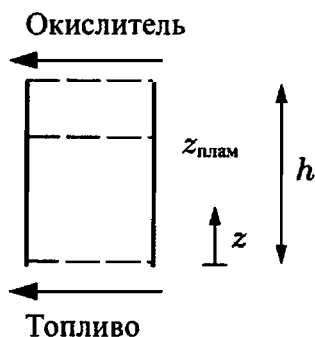


Рис. 13.9. Схема взаимодействия атомарных кислорода и фтора, протекающих над и под открытыми концами цилиндрического реактора

а) Какое условие определяет положение фронта пламени в случае ламинарного потока; где располагается фронт пламени? Изобразить профили горючего, окислителя и продуктов реакции в зависимости от соотношения компонентов смеси (доли смеси) и от высоты z .

б) Предположим теперь, что горение происходит в турбулентном режиме. Какая диаграмма, построенная для предыдущего случая, все еще правильна, а какие уже нельзя использовать?

ТУРБУЛЕНТНЫЕ ПЛАМЕНА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ

Настоящая глава посвящена турбулентным пламенам предварительно перемешанной смеси. Принципиальная разница между пламенами предварительно перемешанной и предварительно не перемешанной смеси становится ясной из рассмотрения идеальных случаев для каждого из них. Идеальное пламя предварительно не перемешанной смеси обладает быстрой (равновесной) химией, которая быстро приводит к установлению локального соотношения компонентов смеси (переменной смешения); соотношение компонентов смеси постоянно изменяется. В идеальном пламени предварительно перемешанной смеси несгоревший газ полностью перемешан перед началом химических реакций. Кроме того, в случае идеального пламени предварительно перемешанной смеси функция плотности вероятности для соотношения компонентов смеси имеет вид дельта-функции (химические реакции мгновенно начинаются при переходе от несгоревшего газа к сгоревшему на границе раздела между реагентами и продуктами; граница раздела распространяется со скоростью $v_{\text{лам}}$).

Различие между пламенами предварительно перемешанной и предварительно не перемешанной смеси не всегда очевидно в случае, когда времена перемешивания и времена химических реакций становятся сопоставимыми. Например, локальное погасание пламени в случае предварительно не перемешанной смеси может дать возможность горючему и воздуху смешаться до того, как смесь воспламенится от ближайшей соседней зоны пламени предварительно не перемешанной смеси (что приводит к горению частично перемешанной смеси).

Пламена предварительно не перемешанной смеси существуют на границе раздела между горючим и окислителем, и пламя поддерживается диффузией с каждой стороны. Пламя не распространяется и движется только вместе с конвективным (иногда турбулентным) движением горючего и окислителя. Пламена предварительно перемешанной смеси имеют реагенты только с одной стороны от фронта пламени (и сгоревшие продукты с другой стороны). Например, такой продукт, как вода, появляется только с одной стороны от фронта пламени предварительно перемешанной смеси и с обеих сторон от фронта пламени предварительно не перемешанной смеси.

Движение фронта пламени предварительно перемешанной смеси является суперпозицией процесса распространения фронта пламени и процесса конвективного (иногда турбулентного) движения потока. В связи с этим моделирование турбулентных пламен предварительно

перемешанной смеси является существенно более перспективной задачей, чем моделирование турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси.

14.1. Классификация пламен предварительно перемешанной смеси

Иллюстрация пламени предварительно перемешанной смеси в турбулентном потоке приведена на рис. 14.1. Предварительно перемешанные горючее и окислитель движутся вверх. Пламя предварительно перемешанной смеси стабилизируется путем рециркуляции горячего газа за плохо обтекаемым телом. Пламя распространяется от этого плохо обтекаемого тела в набегающий поток несгоревшей смеси горючее–воздух. Если набегающий поток был бы ламинарным, пламя предварительно перемешанной смеси образовывало бы плоскую V-образную структуру. В рамках обсуждения, проведенного в предыдущих главах, можно вычислить скорость распространения ламинарного пламени, которая совместно с соотношением (1.8) может быть использована для предсказания угла V-образной структуры. Однако если набегающий поток — турбулентный, то угол пламени изменяется в зависимости от локальной скорости поступления реагентов. В результате турбулентное пламя предварительно перемешанной смеси принимает форму, показанную на рис. 14.1.

Отклонение фронта турбулентного пламени предварительно перемешанной смеси от плоской структуры к развивающейся трехмерной структуре является основным элементом диаграммы Борги [Borghi, 1984; Candel et al., 1994; Poinso et al., 1991], представленной на рис. 14.2 в двойном логарифмическом масштабе. На ней откладывается величина $v'/v_{\text{лам}}$, которая представляет собой интенсивность турбулентности набегающего потока v' , нормированную на ламинарную скорость горения $v_{\text{лам}}$, в зависимости от величины $l_0/l_{\text{лам}}$, которая представляет собой максимальный масштаб длины турбулентного вихря l_0 , нормированный на толщину ламинарного пламени $l_{\text{лам}}$. (Напомним, что флуктуации скорости v' являются следствием вихревого движения потока, и что

$$v' = \sqrt{\frac{2k_0}{\rho_0}},$$

где k_0 — кинетическая энергия турбулентности, ρ_0 — плотность набегающего потока; см. гл. 12.)

Линии разделяют диаграмму на области с различным поведением пламени. Когда турбулентное число Рейнольдса ($R_l = v'l_0/\nu$), определенное в уравнении (12.53), меньше единицы, $R_l = R_T^2 < 1$, наблюдается ламинарное горение. Область турбулентного горения ($R_l = R_T^2 > 1$) разделяется на три зоны. Для понимания этого деления важно рас-

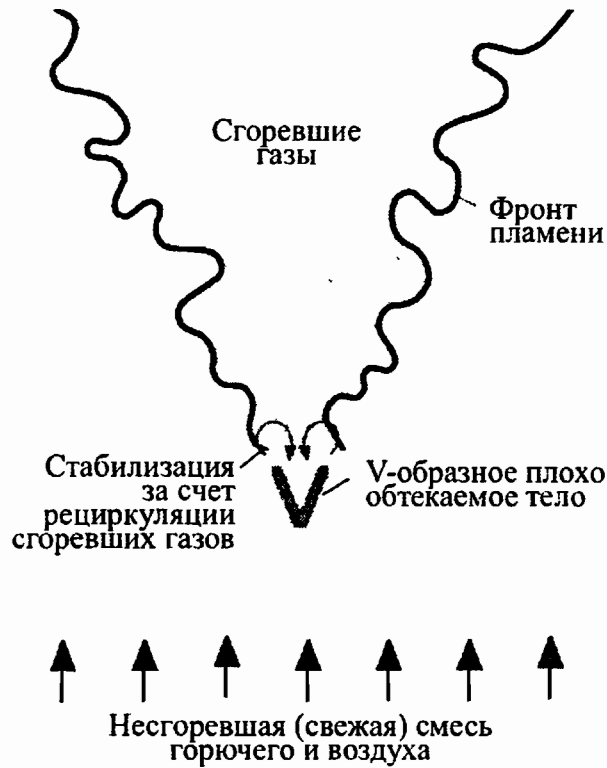


Рис. 14.1. Схематическая иллюстрация мгновенной картины V-образного турбулентного пламени предварительно перемешанной смеси, стабилизированного плохo обтекаемым телом

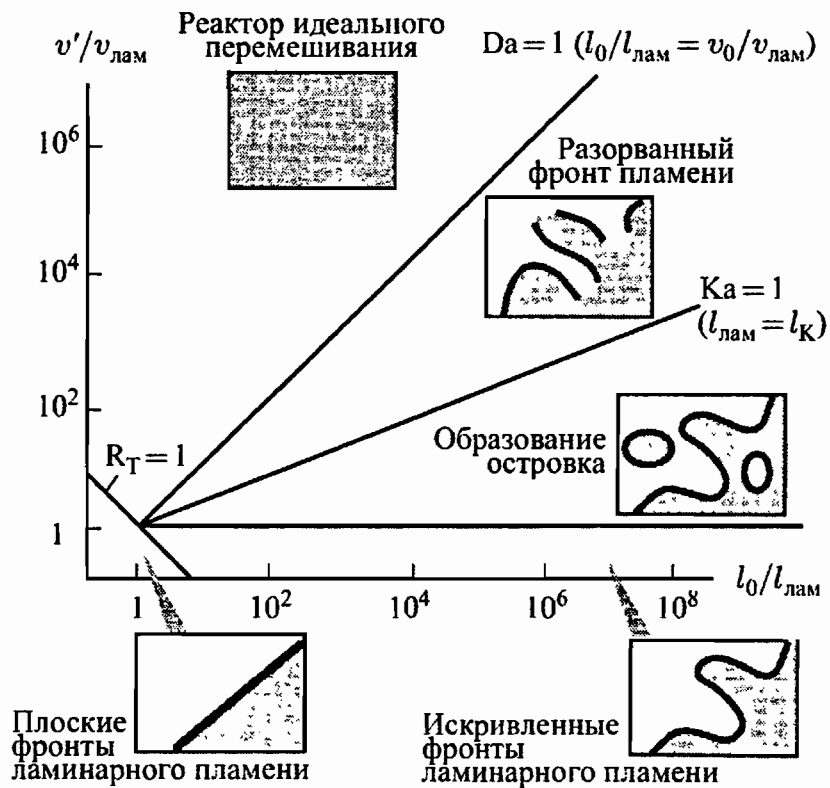


Рис. 14.2. Диаграмма Борги

смотреть два безразмерных отношения, а именно турбулентное число Карловитца (Ka) и турбулентное число Дамкелера (Da).

Турбулентное число Карловитца (Ka) представляет собой отношение временного масштаба $t_{\text{лам}}$ ламинарного пламени ($t_{\text{лам}} = l_{\text{лам}}/v_{\text{лам}}$) и масштаба времени Колмогорова t_K :

$$Ka = t_{\text{лам}}/t_K \quad \text{при} \quad t_K = \sqrt{\nu/\tilde{\epsilon}}, \quad (14.1)$$

где ν — характеристическая кинематическая вязкость ($\nu = \mu/\rho$), $\tilde{\epsilon}$ — скорость диссипации турбулентной энергии (12.35). Для масштаба времени Колмогорова время обращения вихря размером l_K равно времени диффузии поперек вихря. Для размеров меньше l_K поток является ламинарным [Peters, 1987]. Когда толщина пламени меньше, чем масштаб Колмогорова, система описывается как локально ламинарное пламя предварительно перемешанной смеси внутри турбулентного потока. На диаграмме Борги этот очаговый режим наблюдается ниже линии $Ka = 1$. Турбулентное число Дамкелера (Da) описывает отношение макроскопических временных масштабов и временных масштабов химических реакций:

$$Da = \frac{t_0}{t_{\text{лам}}} = \frac{l_0 v_{\text{лам}}}{v' l_{\text{лам}}}. \quad (14.2)$$

При $Da < 1$ время, необходимое для химического изменения системы, больше времени, необходимого для движения потока, вызывающего эти изменения. В таком режиме почти все турбулентные вихри попадают в зону реакции, которая настолько широка, что термин «фронт пламени» теряет смысл. На диаграмме Борги этот режим наблюдается выше линии $Da = 1$. Эта область, называемая также реактором идеального перемешивания, будет обсуждаться позднее.

Между областью реактора идеального перемешивания и зоной очагового режима располагается распределенная зона реакции, в которой определенная доля вихрей попадает во фронт пламени, а именно те вихри, которые имеют масштаб длины меньше, чем l_K . В любом турбулентном потоке существует широкий интервал турбулентной диссипации $\tilde{\epsilon}$; кажется, что величина $\tilde{\epsilon}$ распределена по логнормальному закону [Buch, Dahm, 1996]. Таким образом, турбулентное пламя предварительно перемешанной смеси не может быть представлено одной точкой на диаграмме Борги, а представляется в виде области, которая может пересекать границы.

14.2. Модели микроламинарного пламени

Аппарат, развитый в первых восьми главах, позволяет предсказать из первых принципов свойства ламинарных пламен предварительно перемешанной смеси, в частности профили температуры и концен-

траций компонентов, включая концентрации загрязняющих агентов, а также скорость распространения пламени. Проблема моделирования ламинарного пламени представляет собой одномерную в пространстве и стационарную во времени задачу. Как уже было показано, турбулентное пламя предварительно перемешанной смеси не стационарно во времени и имеет трехмерную структуру. Прямое численное моделирование можно рассматривать как аналог такого вычисления из первых принципов. Как было показано в § 12.2, подобного рода вычисления выходят далеко за рамки возможностей современных вычислительных комплексов. Практической альтернативой было и продолжает оставаться развитие моделей, которые позволяют предсказывать основные характеристики таких пламен. Можно существенно сократить вычислительные затраты, если использовать определенные знания о физических процессах, протекающих в системе, в виде определенной субмодели. Примером последней является модель микроламинарного пламени.

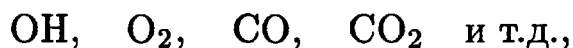
Модель микроламинарного пламени предварительно перемешанной смеси аналогична модели микроламинарного пламени для предварительно не перемешанной смеси. Она описывает турбулентное пламя предварительно перемешанной смеси как ламинарное пламя предварительно перемешанной смеси, погруженное в поле турбулентного потока. При стремлении к нулю турбулентного числа Рейнольдса (Re_t) эта модель правильно описывает переход к ламинарному пламени предварительно перемешанной смеси. Существует консенсус относительно того, что концепция микроламинарного пламени применима в области больших чисел Дамкелера для масштабов турбулентности больших, чем толщина пламени; эта область располагается в правой нижней части диаграммы Борги (см. § 14.1).

В режиме микроламинарного пламени центральной проблемой является количественное определение скорости распространения пламени. Как отмечалось в гл. 8, скорость распространения пламени обусловлена диффузией, поддерживаемой химическими реакциями. Поэтому необходимо знать скорости химических реакций. Обычно используется переменная s , характеризующая глубину реакции и описывающая развитие процесса горения во фронте пламени предварительно перемешанной смеси. Ее величина изменяется от 0 до 1 (как и величина соотношения компонентов смеси (переменная смешения)) [Bray, Libby, 1976; Bray, Moss, 1977; Bray, 1980]. В качестве индикатора развития реакции часто используется температура, однако могут использоваться и другие скалярные величины, например образование конечного продукта (в частности, CO_2):

$$w_{CO_2} = cw_{CO_2,b}, \quad (14.3)$$

где индекс b обозначает сгоревший газ. Профиль используемой скалярной величины не должен иметь максимума между c_{max} и c_{min} ,

поскольку в этом случае величина s не будет однозначно определена. Такие скалярные величины, как концентрации



в любой точке потока могут быть охарактеризованы при помощи переменной s глубины реакции и, если это необходимо, при помощи локальной диссипации величины s .

Ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси с заданными скоростями диссипации для случая конфигурации пламен с противотоком можно исследовать экспериментально [Law, 1989] и численно [Stahl, Warnatz, 1991], используя одномерные уравнения сохранения. Существует надежда, что турбулентные пламена предварительно перемешанной смеси, аналогично турбулентным пламенам предварительно не перемешанной смеси, могут быть описаны как ансамбль очаговых ламинарных пламен предварительно перемешанной смеси.

Доводы в пользу использования концепции микроламинарных пламен для описания турбулентного горения предварительно перемешанной смеси можно получить из экспериментов по лазерной диагностике плоским 2D лучом. На рис. 2.7 были показаны измерения в двигателе внутреннего сгорания концентрации радикалов OH (до 0,3 мольных %) во фронте пламени, который флуктуирует из-за вихревого движения в поле скоростей. Можно ясно видеть локально сильно искривленные фронты пламени. Особо отметим, что фронт пламени почти везде одинаков.

Второй пример представлен на рис. 14.3. В этом случае турбулентного пламени бунзеновской горелки концепция микроламинарных пламен также кажется обоснованной. На рис. 14.3 показаны результаты 2D-ЛИФ измерений концентрации радикалов OH в турбулентном пламени предварительно перемешанной смеси природного газа с воздухом, стабилизированном на горелке полупромышленных размеров [Dinkelacker et al., 1993]. Явно видна искривленная структура фронта пламени. Важно отметить, что наблюдается максимум концентрации OH на фронте пламени, что демонстрирует возможность описания всех скалярных величин в потоке при помощи одной переменной глубины реакции.

В рамках концепции микроламинарных пламен в модели требуется описать перенос и изменение во времени величины s . Если известна величина s как входной параметр, субмодель микроламинарного пламени позволяет получить температуру, плотность и концентрации компонентов, которые, в свою очередь, используются в субмодели динамики потока (модели турбулентности). Существует несколько важных вариантов того, как субмодель микроламинарного пламени объединяется с моделью турбулентности; эти вопросы рассмотрены в обзорах [Ashurst, 1995; Candel et al., 1994; Pope, 1991; Libby, Williams, 1994; Peters, 1987].

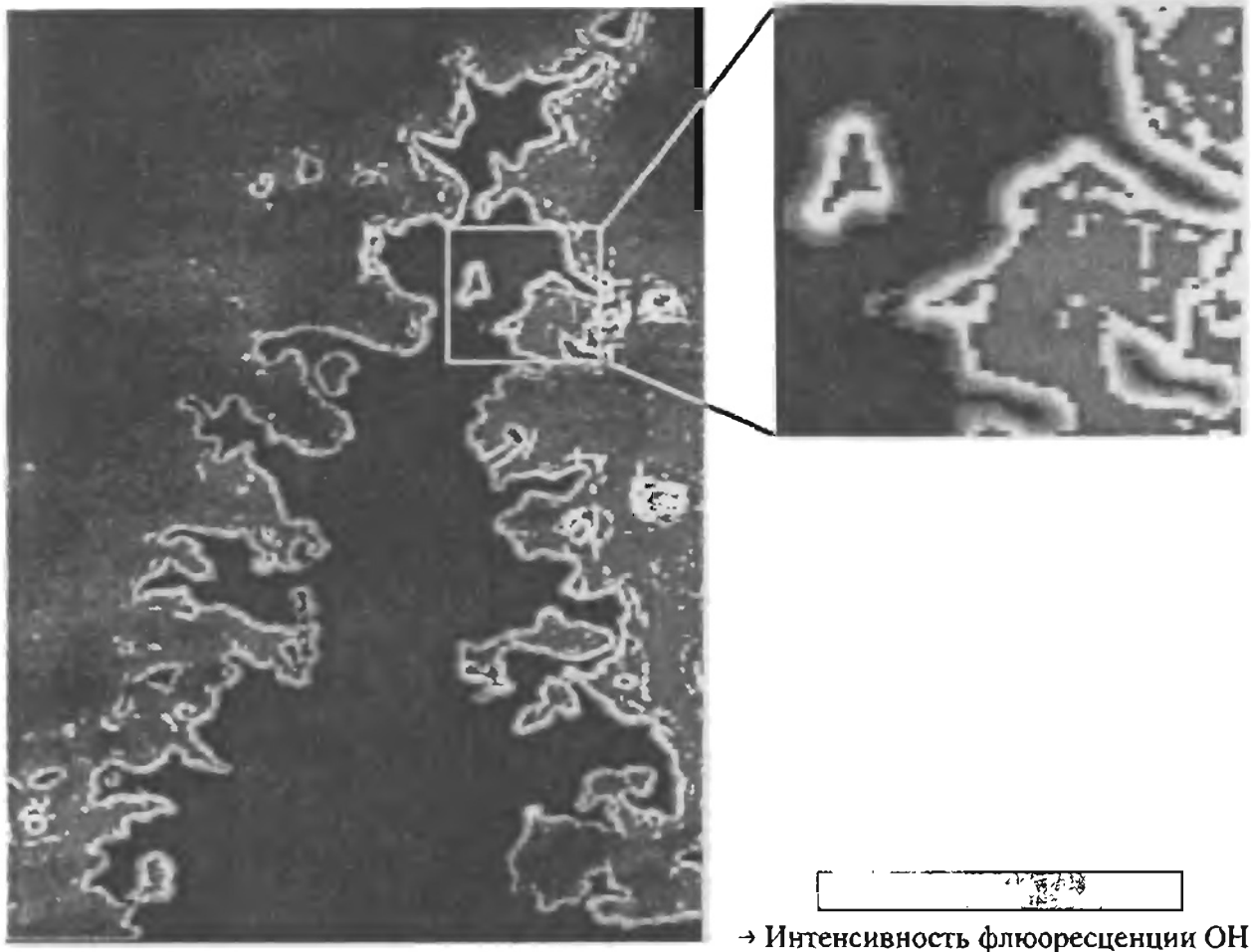


Рис. 14.3. Концентрация радикалов ОН, измеренная методом лазерной ЛИФ-спектроскопии в узком плоском пучке в турбулентном струйном пламени предварительно перемешанной смеси природного газа и воздуха, стабилизированном у выпускного отверстия диаметром 3 см [Dinkelacker et al., 1993]; темная внутренняя область соответствует поступающей несгоревшей турбулентной смеси ($\Phi = 0,8$; $R_t = 857$; $Ka = 0,07$)

Для предложенной субмодели микроламинарного пламени требуется модель для описания переноса и изменения во времени переменной c . Обсудим простейшую из таких моделей — модель разрушения вихря, поскольку она иллюстрирует, каким образом любая модель микроламинарного пламени объединяется с моделью турбулентности. Модель разрушения вихрей (введенная в гл. 12) определяет скорость образования продукта ($\bar{\omega}_c$) в терминах частоты турбулентности (которая обратно пропорциональна времени обращения вихря) и интенсивности флуктуации продукта $c'_{\text{СКВ}}$. Интегрирование соотношения

$$\bar{\omega}_c = -\frac{\bar{\rho}C_c}{M} c'_{\text{СКВ}} \frac{\tilde{\epsilon}}{k} \quad (14.4)$$

дает среднее значение \bar{c} , из которого вычисляется значение плотности ρ по модели микроламинарного пламени:

$$c = \frac{\rho - \rho_u}{\rho_b - \rho_u},$$

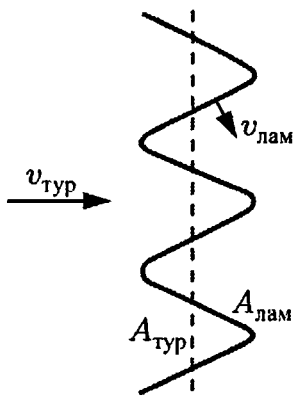
где индекс b обозначает сгоревший газ, а индекс u — несгоревший газ. Эта плотность требуется для модели турбулентности.

Описанная ранняя модель правильно воспроизводит такое свойство, как равенство нулю скорости реакции в областях реагентов и продуктов реакции, но, как показано в гл. 13, переоценивает скорости реакций, особенно когда скорость ламинарного пламени равна нулю и скорость реакции должна быть равна нулю. Кроме того, хотя модель предсказывает средние скорости расходования горючего, она не дает никакой информации об образовании вредных, загрязняющих окружающую среду соединений, что все в большей степени требуется от модели.

Существует несколько значительно улучшенных субмоделей микроламинарных пламен. Они обсуждаются в обзорах [Ashurst, 1995; Candel et al., 1994; Pope, 1991; Libby, Williams, 1994; Peters, 1987].

14.3. Скорость распространения турбулентного пламени

Одной из целей модели турбулентного горения предварительно перемешанной смеси является предсказание средней скорости расходования горючего. Это равносильно предсказанию угла пламени на рисунках 14.1 и 14.3. Можно было бы ожидать, что в качестве входных параметров достаточно иметь такие параметры, как Φ , T , \bar{v} и v' .



По аналогии с ламинарными пламенами распространение турбулентного пламени предварительно перемешанной смеси обычно характеризуется скоростью распространения турбулентного пламени v_T . Дамкелер (1940) предложил новаторскую модель для этой скорости, предположив, что турбулентное пламя является сильно искривленным ламинарным пламенем. Используя соотношение

$$\rho_u v_T A_T = \rho_u v_{\text{лам}} A_{\text{лам}}, \quad (14.5)$$

Рис. 14.4. Схема распространения фронта пламени предварительно перемешанной смеси в турбулентную смесь

где $A_{\text{лам}}$ обозначает полную площадь фронтов искривленного ламинарного пламени, A_T — площадь поверхности усредненного фронта турбулентного пламени, $v_{\text{лам}}$ — скорость ламинарного пламени (см. рис. 2.7), получаем основное соотношение для скорости распространения турбулентного пламени (рис. 14.4):

$$v_T = \frac{v_{\text{лам}} A_{\text{лам}}}{A_T}. \quad (14.6)$$

Отношение величин v_T и $v_{\text{лам}}$ задается отношением между пло-

щадью ламинарного и усредненного турбулентного пламен. Дамкелер использовал формулу

$$\frac{A_{\text{лам}}}{A_{\text{T}}} = 1 + \frac{v'}{v_l},$$

где v' обозначает среднеквадратичную флуктуацию скорости (см. § 14.1). Окончательно получим

$$v_{\text{T}} = v_{\text{лам}} + v' = v_{\text{лам}} \left(1 + \frac{v'}{v_{\text{лам}}} \right). \quad (14.7)$$

Как и модель разрушения вихрей, эта модель демонстрирует правильную тенденцию (см. рис. 14.6) до тех пор, пока интенсивность турбулентности не столь высока, чтобы наблюдалось погасание пламени (см. § 14.5). В частности, поскольку v' связана со скоростью поршня в поршневых двигателях, эта модель предсказывает, что увеличение скорости поршня, связанное с ростом скорости вращения двигателя (v' пропорциональна числу оборотов в минуту), увеличивает скорость турбулентного горения. Если бы этот эффект не существовал, горение в поршневых двигателях было бы ограничено всего одним единственным оборотом двигателя [Neuwood, 1988].

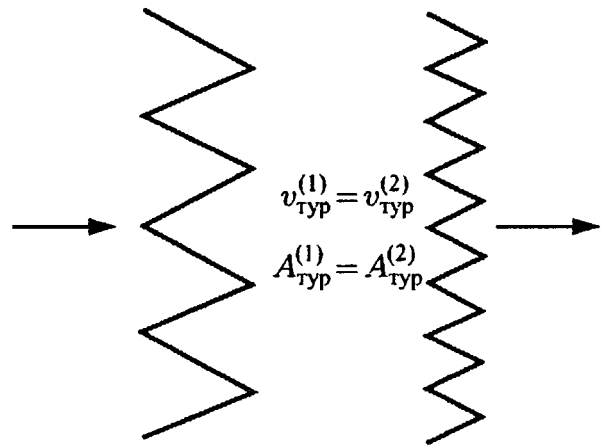


Рис. 14.5. Схема двух фронтов тонких пламен с различными масштабами длины, но с одинаковой площадью

Другим фактом, который поддерживается результатами экспериментов в турбулентных пламенах предварительно перемешанной смеси [Liu, Lenze, 1988], является то, что уравнение (14.5) не зависит существенно от масштаба длины турбулентности (например, от интегрального масштаба длины l_0). Этот результат согласуется с простой картиной, представленной на рис. 14.5. Хотя оба фронта пламени имеют различные масштабы длины, полная площадь поверхности фронтов ламинарных пламен и, таким образом, скорость распространения турбулентного пламени одинаковы.

Основной недостаток модели проявляется, когда предварительно перемешанная смесь либо слишком бедная, либо слишком богатая для распространения пламени, например, за пределами воспламенения (см. рис. 14.7). В этом случае значение $v_{\text{лам}}$ равно нулю и пламя отсутствует, однако модель все еще предсказывает равенство величин v_{T} и v' . Предсказание среднего угла конуса пламени (см. рисунки 14.1 и 14.3) остается основным преимуществом рассматриваемой модели по сравнению с другими моделями горения предварительно перемешанных смесей.

14.4. Погасание пламени

При увеличении интенсивности турбулентности v' наблюдается максимум скорости распространения турбулентного пламени v_T . Начинают проявляться процессы тушения пламени предварительно перемешанной смеси. Это было показано, например, в работах [Abdel-Gayed et al., 1984; Bradley, 1993] в сосуде, наполненном C_3H_8 и воздухом, в котором несколько вентиляторов, направленных навстречу друг другу, создавали интенсивную турбулентность (рис. 14.6).

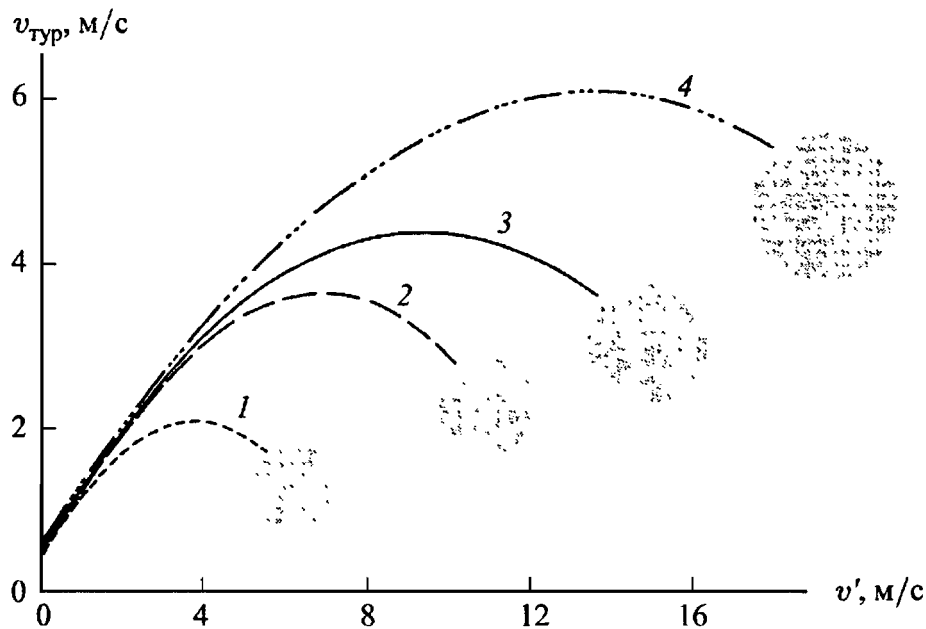


Рис. 14.6. Зависимость скорости распространения турбулентного пламени от интенсивности турбулентности при горении смеси C_3H_8 -воздух [Abdel-Gayed et al., 1984]: 1 — $\Phi = 0,7$; 2 — 0,8; 3 — 0,9; 4 — 1,1; затемненные области: режимы погасания пламени

Это явление можно объяснить, если использовать модель микроламинарных пламен. Ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси гаснут при очень высоких скоростях деформации. Турбулентные пламена предварительно перемешанной смеси демонстрируют аналогичное поведение, например можно просто сдуть пламя спички (см. гл. 13).

На рис. 14.7 показана деформация, которая необходима для того, чтобы погасить ламинарное пламя с противотоком предварительно перемешанной смеси, в зависимости от величины эквивалентного отношения. Для того чтобы показать, что расхождение между экспериментальными измерениями и расчетными значениями вызвано не химическими процессами, использовались различные механизмы реакций. Опыт расчетов показывает, что даже небольшие потери тепла, которые трудно количественно измерить в эксперименте, могут быть ответственными за расхождение [Stahl, Warnatz, 1991].

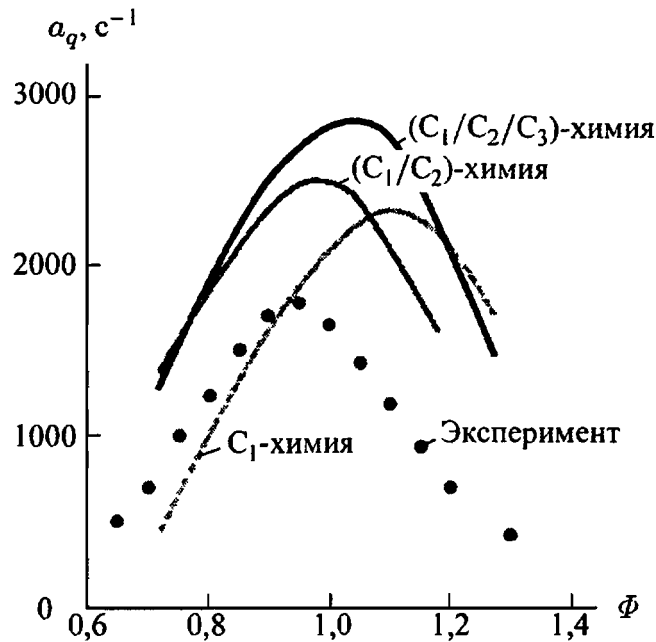


Рис. 14.7. Зависимость скорости деформации тушения a_q от состава смеси в пропано-воздушных пламенах [Stahl, Warnatz, 1991]

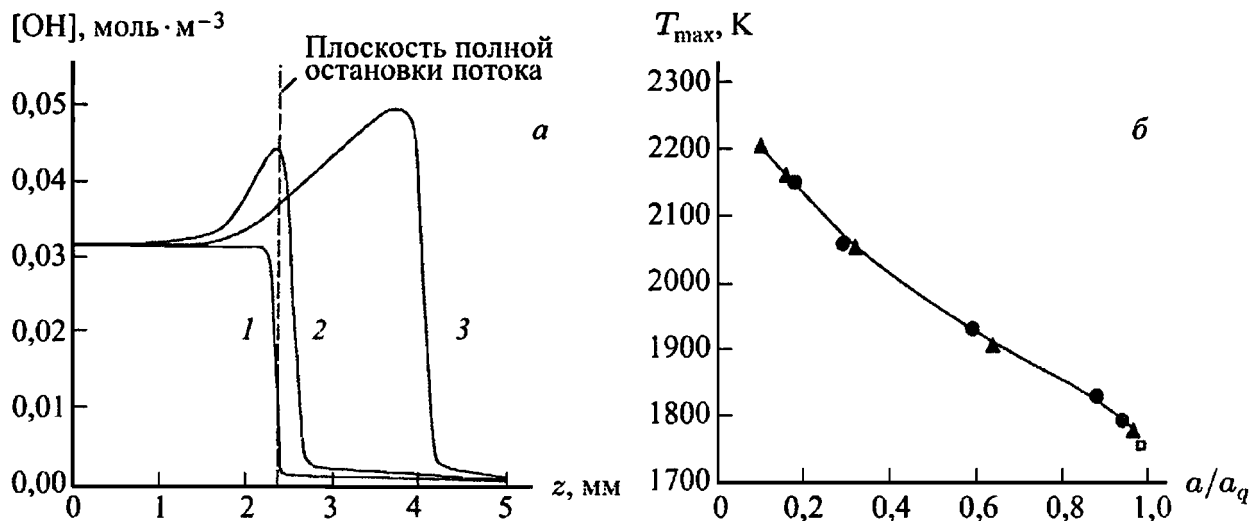


Рис. 14.8. Концентрация радикалов OH как функция скорости деформации для пламени с противотоком стехиометрической смеси C_3H_8 -воздух навстречу горячим продуктам сгорания: 1 — $a = 6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; 2 — $2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; 3 — 500 с^{-1} (a); максимальная температура пламени как функция скорости деформации a в пламени стехиометрической смеси CH_4 -воздух для плоской ($\alpha = 0$; треугольники) и цилиндрической ($\alpha = 1$; кружки) конфигураций с противотоком (б) [Stahl, Warnatz, 1991]

Совместно с моделью микроламинарных пламен эти измерения и расчеты ламинарных пламен приводят к механизму процесса тушения в турбулентных пламенах предварительно перемешанной смеси.

В случае турбулентного пламени предварительно перемешанной смеси турбулентность осуществляет конвективный перенос реагентов в сторону фронта пламени. Более высокие скорости конвективного переноса приводят к более крутым градиентам во фронте пламени, которые, в свою очередь, ведут к более высоким диффузионным

потерям. С ростом интенсивности турбулентности (более крутые градиенты) конечные скорости химических реакций не дают возможности производить продукты настолько же быстро, насколько реагенты

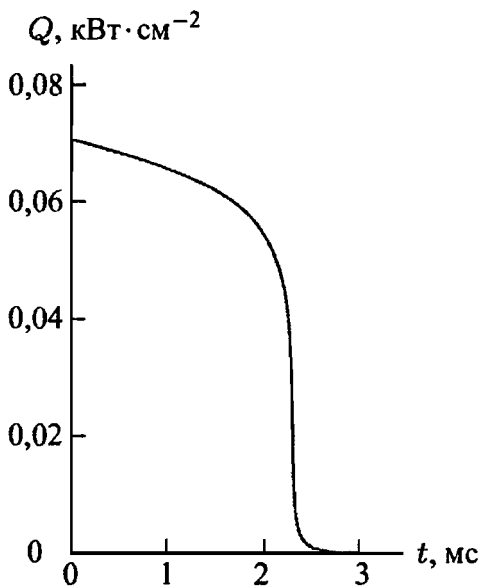


Рис. 14.9. Поведение во времени тепловыделения при погасании пламени с противотоком стехиометрической метановоздушной предварительно перемешанной смеси [Stahl, Warnatz, 1991]

подводятся в зону реакции; в результате продукты, включая и энтальпию, удаляются из зоны реакции. Как следствие, температура пламени падает, что приводит к дальнейшему снижению скорости реакции.

Максимальная температура постоянно уменьшалась бы с ростом скорости конвективного переноса, если бы не то обстоятельство, что при некоторой температуре (около 1700 К для углеводородных топлив) полная скорость образования радикалов отрицательна и пламя неожиданно «сдувается» (рис. 14.8).

Пример внезапного «сдувания» пламени приведен на рис. 14.9, где вычисления показывают, что характерное время тушения пламени — порядка или меньше нескольких миллисекунд. Внезапное сжатие газа за счет погасания пламени (вместе с резонансом, связанным с геометрической конфигурацией потока) является источником режущего шума, исходящего от турбулентных пламен [Stahl, Warnatz, 1991]. Что касается пламен предварительно не перемешанной смеси, «анемичные» пламена вблизи зоны погасания чувствительны к неустойчивостям числа Льюиса [Peters, Warnatz, 1982].

Как показано на рис. 14.7, пламена бедных (или богатых) смесей гаснут более охотно, чем в случае пламен стехиометрической смеси. Это одна из причин, по которым в двигателях, работающих на очень бедных смесях, наблюдаются неожиданно высокие выбросы углеводородов. На первый взгляд можно было бы ожидать противоположную картину, т.е. при избытке кислорода следовало бы надеяться на полное сгорание углеводородов.

14.5. Другие модели турбулентного горения предварительно перемешанной смеси

Несмотря на то что экспериментальные наблюдения в целом подтверждают правильность концепции представления турбулентного пламени предварительно перемешанной смеси как ансамбля дефор-

мированных ламинарных пламен (концепция микроламинарных пламен), существуют предельные случаи, когда эта концепция не работает. Эта экстремальная зона располагается слева над линией, задаваемой соотношением $Da = 1$ на диаграмме Борги (см. рис. 14.2). Примерами таких экстремальных случаев являются реакторы со струйным перемешиванием [Malte, Pratt, 1974; Glarborg et al., 1986] и случаи очень интенсивной турбулентности [Roberts et al., 1993].

В случае столь интенсивного перемешивания зона реакции очень широкая и не полностью гомогенная. В этом случае пространственное разрешение численной модели можно сделать более грубым, поскольку отсутствуют крутые фронты пламени. Довольно неожиданным следствием последнего обстоятельства является весьма успешное применение модели вычисления крупных вихрей [Reynolds, 1989], когда поле турбулентного потока вычисляется с использованием прямого численного моделирования за исключением того, что узловые точки не распространяются на мельчайший масштаб длины. Вместо этого в вычислительной схеме присутствует меньшее количество узловых точек и в результате прямое численное моделирование определяет большие масштабы турбулентности, а неразрешенные масштабы моделируются как изотропная турбулентность с использованием любой модели турбулентности, такой как $(k-\varepsilon)$ -модель или более новая линейная модель вихря [Kerstein, 1992]. При этом химической субмоделью может быть модель реактора идеального перемешивания. Модель вычисления крупного вихря используется в таких практических приложениях, как численное моделирование автомобильных двигателей (например, в программе KIVATM; [Amsden et al., 1989]), и в вычислениях, связанных с прогнозом погоды.

14.6. Задачи

Задача 14.1. Пусть функция плотности вероятности для скорости потока в турбулентном пламени бунзеновской горелки предварительно перемешанной смеси задана следующим выражением:

$$P(u) = 0,0012(10u^2 - u^3) \quad \text{при } 0 \leq u \leq 10 \text{ м/с,}$$

$$P(u) = 0 \quad \text{при } u \geq 10 \text{ м/с,}$$

где в выражении для $P(u)$ фигурирует безразмерная скорость u . Вычислить наиболее вероятную скорость u_p , среднее значение \bar{u} и среднее от квадрата флуктуации $\overline{u'^2}$. Какова средняя скорость распространения турбулентного пламени v_T , если предположить, что скорость распространения ламинарного пламени $v_{\text{лам}} = 60$ см/с? Определить отношение средней площади турбулентного пламени к площади ламинарного пламени.

Задача 14.2. Предельным случаем турбулентного пламени предварительно перемешанной смеси является случай бесконечно быстрого перемешивания реагентов и продуктов сгорания. Рассмотрим камеру сгорания, в которой горючее и воздух подаются и перемешиваются так быстро, что получается гомогенная смесь горючего, воздуха и продуктов сгорания (рис. 14.10). Температура T_p и давление в камере сгорания также постоянны.

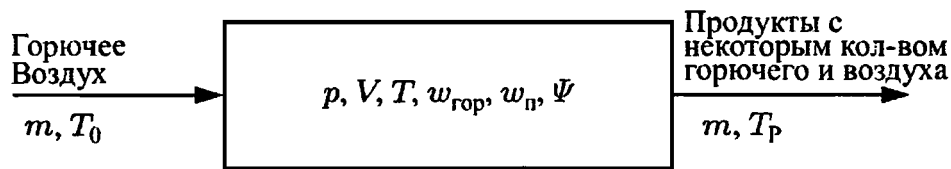


Рис. 14.10. Схема камеры сгорания с бесконечно быстрым перемешиванием реагентов и продуктов сгорания

а) Определить массовую долю Ψ несгоревших соединений в зависимости от температуры T_p камеры сгорания и от температуры $T_{\text{пол}}$, которая бы соответствовала полному сгоранию. Использовать постоянную среднюю теплоемкость c_p и удельную теплоту реакции q .

б) Получить формулу, которая связала бы массовый поток \dot{m}/V с температурой камеры сгорания, массовыми долями горючего, воздуха и давлением. Что получается для случая $T_p = T_{\text{пол}}$? Предполагается, что реакция протекает по механизму



и что константы скорости задаются в аррениусовской форме:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Задача 14.3. Используя уравнения (14.1) и (14.2), показать, что турбулентное число Рейнольдса дается формулой $R_t = \text{Ka}^2 \text{Da}^2$ [Peters, 1987].

Задача 14.4. Согласно работе [Peters, 1987] тангенциальная скорость вихря v_e размера l_c равна $v_e^3 = \varepsilon l_c$. Пользуясь этим соотношением, показать, что время Колмогорова равно времени диффузии, которое определяется формулой $l_K = \sqrt{\nu t}$.

ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

До настоящей главы книга была посвящена рассмотрению проблем горения горючего и окислителя в газовой фазе. Однако во многих практически важных процессах горения горючее вначале находится в жидкой или твердой фазе и затем сгорает под действием газообразного окислителя. Примерами горения жидких топлив являются реактивные двигатели самолетов, дизельные двигатели и печи, использующие жидкое топливо. Примерами горения твердых топлив являются горение угля, дерева (при лесных пожарах и пожарах в зданиях), пластмассы и бытового мусора.

Естественно, что дополнительные проблемы, связанные с изменением фазового состояния и наличием межфазных границ, приводят к тому, что эти процессы горения гораздо менее понятны, чем процессы горения в газовой фазе. Дополнительно к процессам, протекающим в газовой фазе (таким как химические реакции и молекулярный перенос, обсуждавшиеся в предыдущих главах), необходимо учитывать похожие процессы в жидкой и твердой фазах и на межфазной границе (например, перенос энергии, массы и импульса). Кроме того, поток обычно бывает турбулентным.

Как следствие, глобальная модель горения жидких или твердых топлив состоит из большого числа взаимодействующих друг с другом субмоделей. Каждая из этих субмоделей может быть сделана с любой степенью точности, однако нужно иметь в виду, что увеличение точности весьма быстро приводит к росту вычислительных затрат и времени вычислений. Оптимальная модель должна сочетать некоторую приближенность для одних субмоделей с детализацией для других. Выбор того, для каких субмоделей оставить максимальный уровень детализации, зависит от специфики рассматриваемой задачи, в частности от изучаемой проблемы. Знание того, какую субмодель «сжать», а какую «расширить», появляется в процессе исследования проблемы. Такие исследования рассматриваются в обзорах [Faeth, 1984; Williams, 1990; Sirignano, 1992]. В этой главе кратко обсуждаются некоторые наиболее важные черты горения жидких и твердых топлив.

15.1. Горение капель и аэрозолей

Горение жидких топлив обычно совершается путем впрыскивания жидкого топлива через отверстие (сопло) в газовую фазу, в которой и происходит горение. Турбулентность внутри потока жидкости

(специально создаваемая за счет большого градиента скорости внутри инжектора) вызывает распад выходящего из инжектора потока жидкости на «клубок» жидких нитей, который впоследствии превращается в плотное облако капель, за счет баллистического движения проникающих сквозь газ в зону горения. Перенос тепла к каплям вызывает увеличение давления пара и, таким образом, испарение топлива в газовую фазу, пока не начнется горение в газовой фазе. Каплю или ансамбль капель окружает (хотя бы частично) пламя предварительно не перемешанной смеси. Важно отметить, что в конечном итоге горит не жидкость сама по себе, а пары этой жидкости. Совокупность всех этих одновременно протекающих процессов называется струйным горением. Обычно исследователи, изучающие модели струйного горения, сосредотачивают свое внимание на двух проблемах.

1. *Горение отдельной капли.* Если имеется возможность исследовать отдельно фундаментальные физико-химические процессы, которые происходят при струйном горении, то целесообразно сосредоточить внимание на горении отдельной капли. В этом случае можно применить очень детальные модели для описания химических реакций, испарения и молекулярного переноса (массы и энергии) в газовой фазе, в капле и на межфазной границе.

2. *Струйное горение.* При моделировании практически важных систем (таких как камера сгорания реактивного двигателя, дизельный двигатель или бензиновый двигатель внутреннего сгорания с прямым впрыском топлива) в модель должны быть включены субмодели для всех физических процессов. Как уже отмечалось, все эти субмодели разрабатываются до определенного уровня детализации так, чтобы глобальная модель не требовала слишком больших вычислительных ресурсов. Например, разрушение струи, дробление капель, испарение капель, турбулентное перемешивание, газофазная химическая кинетика и ряд других процессов очень часто описываются при помощи упрощенных моделей, часто называемых глобальными или редуцированными моделями.

Взаимосвязь горения отдельной капли и струйного горения аналогична взаимосвязи моделей ламинарного пламени, которые внедряются в модели турбулентного горения.

15.1.1. Горение отдельных капель. При исследовании процесса горения отдельной капли неявно предполагается, что горение плотного облака, состоящего из множества капель, которые образуются из струи жидкого топлива, можно рассматривать как горение ансамбля отдельных капель. Это неявное предположение аналогично предположению о том, что турбулентные пламена можно моделировать, если рассматривать их как ансамбль ламинарных пламен. Оба предположения привели к лучшему пониманию процессов горения. Таким образом, детальное понимание процессов горения отдельной капли

является необходимым для лучшего понимания горения ансамблей капель, т.е. струйного горения.

Модель можно в значительной степени упростить, если принять сферическую симметрию капель, поскольку после этого математическая модель становится одномерной. Первым шагом на пути построения модели горения капли является моделирование ее испарения. Аналитическая модель испарения капли была сформулирована в задачах 5.2 и 5.3. Такие модели легко обобщаются на случай горения капель путем введения дополнительного условия о возникновении сферического пламени предварительно не перемешанной смеси, окружающего каплю. Эти «прозрачные» аналитические модели удается построить ценой следующих вынужденных предположений: квазистационарность (т.е. процессами начального прогрева и перехода к воспламенению пренебрегается); быстрые химические реакции; идентичность процессов переноса тепла и массы (число Льюиса равно единице); постоянство таких параметров, как коэффициент теплопроводности λ , удельная теплоемкость c_p и произведение ρD , и их независимость от температуры T . Анализ дает для массы \dot{m}_f , испаряющейся в единицу времени:

$$\dot{m}_f = \frac{2\pi\lambda_r d}{c_{p,r}} \ln[1 + B] \quad \text{при} \quad B = \frac{\Delta h_{\text{комб}}/\nu + c_{p,r}(T_\infty - T_S)}{h_{f,r}}, \quad (15.1)$$

где d — диаметр капли, λ_r — коэффициент теплопроводности в газовой фазе, $c_{p,r}$ — удельная теплоемкость газовой фазы, $\Delta h_{\text{комб}}/\nu$ — удельная энтальпия процесса горения, деленная на стехиометрическое отношение массы окислителя и топлива, $T_\infty - T_S$ — разность температур в газовой фазе вдали от капли и на поверхности капли, $h_{f,r}$ — энтальпия образования газовой фазы. Параметр B называют числом Сполдинга. Поскольку скорость испарения дается выражением

$$\dot{m}_f = -\rho_{\text{жид}} \frac{\pi}{2} d^2 \frac{d(d)}{dt} = -\rho_{\text{жид}} \frac{\pi}{4} d \frac{d(d^2)}{dt}, \quad (15.2)$$

получаем

$$\frac{dd^2}{dt} = -\frac{8\lambda_r}{\rho_L c_{p,r}} \ln[1 + B].$$

Интегрирование приводит к хорошо известному d^2 -закону для времени жизни капли:

$$d^2(t) = d_0^2 - Kt \quad \text{при} \quad K \equiv \frac{8\lambda_r}{\rho_L c_{p,r}} \ln[1 + B]. \quad (15.3)$$

Можно видеть, что массовая скорость горения лишь слабо (логарифмически) зависит от свойств топлива (энтальпии процесса горения $\Delta h_{\text{комб}}$, энтальпии испарения $h_{f,r}$) и прямо связана со свойствами окружающего каплю газа и начальным диаметром капли. Удвоение начального диаметра увеличивает время сгорания капли в четыре ра-

за и, следовательно, камера сгорания должна быть длиннее. В пределе $\Delta h_{\text{комб}} = 0$ и происходит только испарение капли.

Эта информация получена из аналитических моделей. Однако в случае численных моделей все перечисленные выше предположения могут быть в значительной степени ослаблены. Если включить детали для всех субмоделей, то вычисления по такой схеме называют компьютерным моделированием.

Моделирование включает решение уравнений сохранения в газовой фазе, в капле и на межфазной границе (см. [Cho et al., 1992; Stapf et al., 1991]). Эта система может быть реализована экспериментально, когда отдельные капли инжектируются в камеру сгорания, наполненную горячими продуктами сгорания. Для того чтобы избежать в эксперименте гравитационных эффектов, которые возмущают сферическую симметрию, газообразные продукты сгорания отводятся вниз со скоростью капли; еще лучше, если камера сгорания располагается в башне на специальной падающей опоре, когда гравитация равна нулю на короткое время проведения эксперимента (см., например, [Yang, Avedisian, 1988]). (Отметим, что в численной модели эффект гравитации легко вводится; для аналитических моделей учет этого эффекта — гораздо более трудная проблема.)

Различают три фазы горения капли, которые характеризуются различными физическими явлениями.

I. *Фаза прогрева.* Тепло из газовой фазы вызывает нагрев поверхности капли. Энергия передается в каплю до тех пор, пока вся капля не достигнет температуры кипения; после этого она начинает терять значительную часть своей массы.

II. *Фаза испарения топлива.* Топливо испаряется в газовую фазу и образуется горючая смесь; размер капли уменьшается со временем пропорционально квадрату диаметра капли (d^2 -закон).

III. *Фаза горения.* Смесь воспламеняется и горит как ламинарное сферически симметричное пламя предварительно не перемешанной смеси; диаметр капли теперь опять уменьшается со временем по d^2 -закону, но с другим параметром K (см. уравнение (15.3)).

На рис. 15.1 показаны характерные параметры для трех фаз: прогрева (I), испарения (II) и горения (III) капли метанола в горячем воздухе. Как только капля попадает в горячий воздух, начинается передача тепла от горячей газовой фазы к капле; температура $T_{\text{гран}}$ на поверхности капли быстро возрастает, пока не будет достигнуто равновесия фаз. Внутри капли теплопередача вглубь повышает температуру в центре капли $T_{\text{цен}}$.

Расчеты показывают, что предположение об установлении квазистационарного состояния, необходимое для аналитического решения, является слишком большим упрощением; оно ведет к недооценке времени жизни капли приблизительно на 50 %; если бы в качестве критерия для конструирования камеры сгорания использовалась анали-

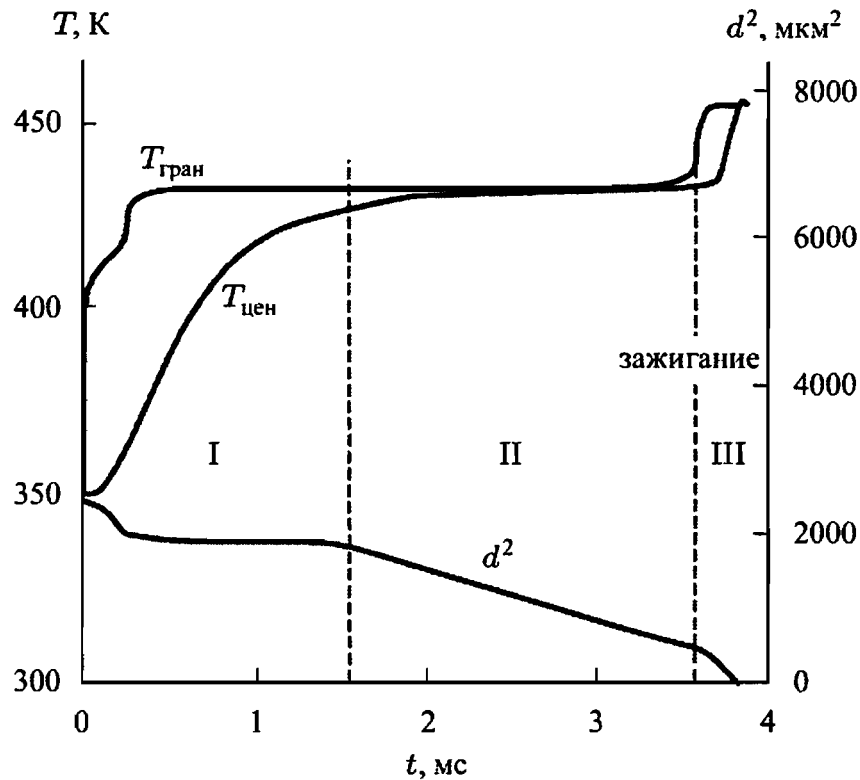


Рис. 15.1. Численное моделирование характерных параметров во время прогрева, испарения и горения капли метанола ($T_{\text{кап}} = 350 \text{ K}$, $d = 50 \text{ мкм}$) в воздухе ($T = 1100 \text{ K}$, $p = 30 \text{ бар}$); отложены температура в центре капли ($T_{\text{цен}}$) и на межфазной границе ($T_{\text{гран}}$), а также квадрат диаметра капли d ; воспламенение происходит в момент времени $3,6 \text{ мс}$ [Stapf et al., 1991]

ческая модель, то камера сгорания была бы слишком короткой. Со временем температура капли достигает стационарного состояния, когда теплопроводность к ней уравнивается процессом испарения жидкости с поверхности капли. Этот временный баланс приводит к временно постоянной скорости испарения. На основании упрощенной трактовки процесса испарения, описанной выше (см. задачи 5.2, 5.3 и [Strehlow, 1985]), было показано, что квадрат диаметра капли линейно уменьшается со временем: $\frac{d(d^2)}{dt} = \text{const}$, где величина константы зависит от различных свойств капли и окружающей каплю газовой фазы. Как свидетельствует прямая линия на рис. 15.1, для большей части времени жизни капли справедлив d^2 -закон.

Воспламенение в газовой фазе происходит после периода индукции (при $t = 3,5 \text{ мс}$ на рис. 15.1). Сферическое пламя предварительно не перемешанной смеси, окружающее каплю, приводит к дополнительному нагреву капли и, таким образом, к ускорению процесса испарения, о чем свидетельствует возросший отрицательный наклон зависимости d^2 от времени в момент времени $t = 3,5 \text{ мс}$ на рис. 15.1.

Из-за большого разнообразия физико-химических процессов, вовлеченных в процесс горения, некоторые аспекты горения капель зависят почти от всех субмоделей сразу. Например, для практических приложений важно знать величины задержек воспламенения (см. так-

же § 10.4). Самовоспламенение происходит, когда температура достаточно высока и когда в том же месте испарение локально поддерживает состав горючей смеси в течение времени, достаточного для довольно длинной последовательности химических реакций, чтобы преодолеть период индукции и привести смесь к воспламенению. Для предсказания таких эффектов необходимо численное моделирование, поскольку аналитические модели просто не содержат в себе деталей, необходимых для таких предсказаний.

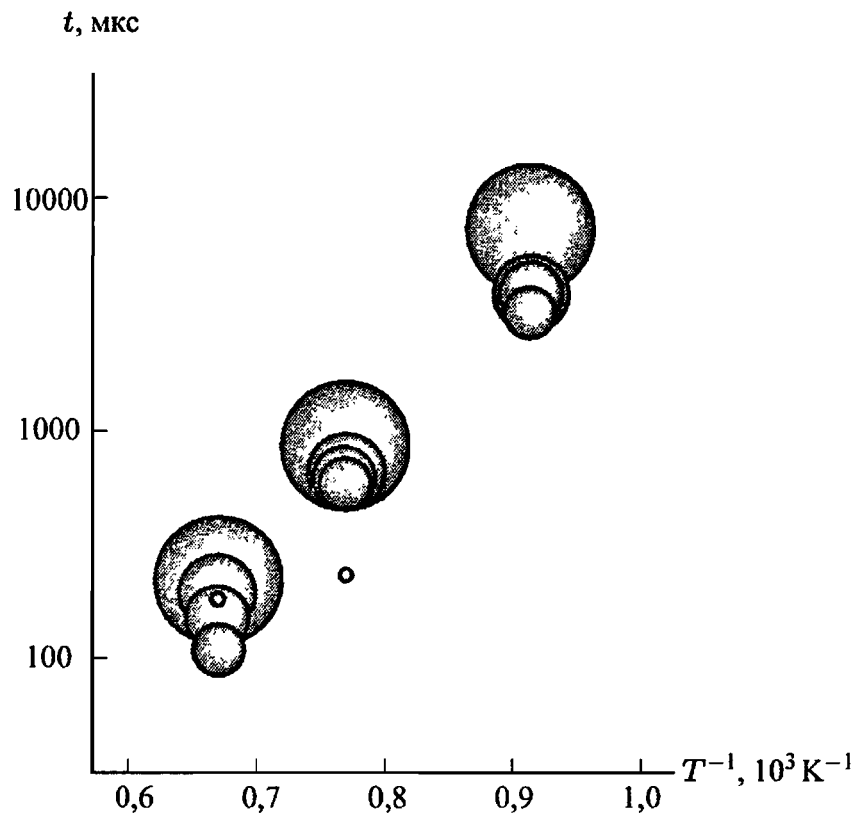


Рис. 15.2. Зависимости задержки воспламенения t для капель метанола в горячем воздухе от температуры газа и размеров капель (диаметры от 10 до 100 мкм показаны в виде сфер различного размера)

Зависимость задержки воспламенения от температуры газовой фазы для различных начальных диаметров капель показана на рис. 15.2 [Stapf et al., 1991]. Обычно задержки воспламенения увеличиваются с ростом радиуса капель. Это вызвано тем обстоятельством, что для испарения капель тепло отбирается из газовой фазы. Отклонения от такого поведения наблюдаются для очень мелких капель с малым диаметром, поскольку они полностью испаряются еще до момента воспламенения горючей смеси.

Примеры, приведенные выше, касались горения капель в покоящемся газе. На практике капли обычно движутся с определенной скоростью относительно окружающего газа. Это может быть вызвано, например, впрыском аэрозоля топлива или турбулентностью потока. Поэтому важно понять, как влияет поле скоростей потока на воспла-

менение и горение капель. На рис. 15.3 показан процесс воспламенения капли метанола в воздухе. Капля попадает в поток воздуха слева со скоростью 10 м/с. Можно видеть, что в этом случае воспламенение начинается с наветренной стороны капли. Спустя некоторое время образуется фронт пламени, аналогичный фронту пламени, наблюдаемому в пламенах с противотоком предварительно не перемешанной смеси (см. рис. 9.1, а).

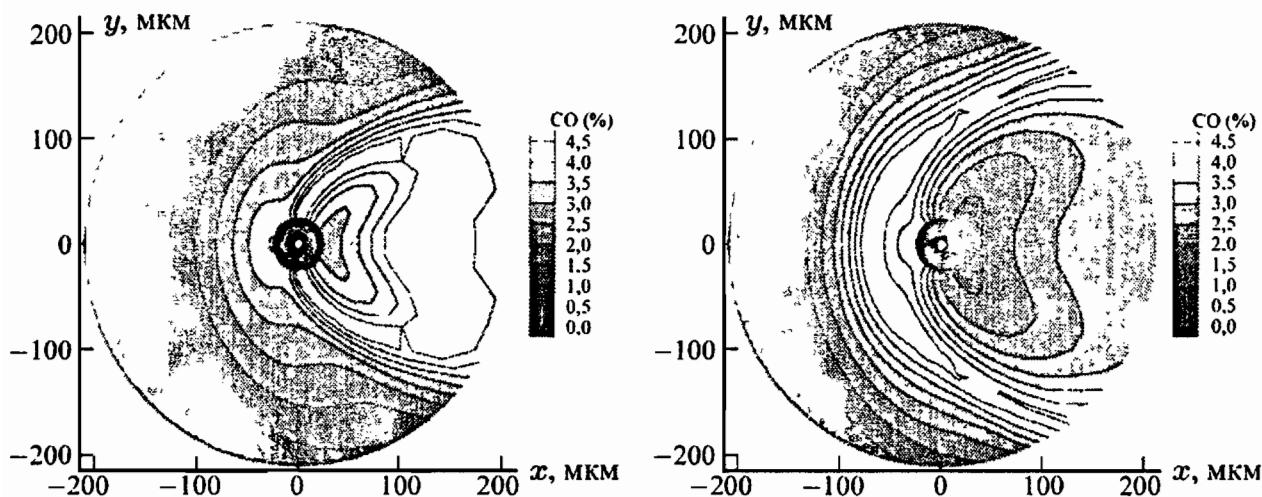


Рис. 15.3. Процесс воспламенения капли метанола в горячем воздухе, обдуваемой каплю слева со скоростью 10 м/с: а) изолинии постоянной массовой доли СО в процессе воспламенения; б) эти же изолинии после формирования фронта пламени предварительно не перемешанной смеси [Aouina et al., 1997]

Большинство жидких топлив получают перегонкой нефти, и они состоят из сотен компонентов с различными температурами кипения. Когда капля нагревается, вначале испаряются наиболее летучие жидкие фракции, за ними — фракции со средней летучестью (и поэтому с более высокой температурой кипения). Наконец, испаряются фракции с низкой летучестью (как, например, вязкие масла). К счастью, самовоспламенение происходит на ранних стадиях указанной последовательности событий, так что испарение труднолетучих фракций стимулируется пламенем, которое к этому времени уже охватывает оставшуюся часть капли.

15.1.2. Горение аэрозолей. Как отмечалось выше, первым шагом на пути моделирования горения струй аэрозолей является предположение, что горящая струя аэрозоля представляет собой просто ансамбль отдельных невзаимодействующих горящих капель. Капли образуются из струи в виде плотного облака с широким диапазоном размеров. Однако неизвестно, как эти капли различных размеров взаимодействуют друг с другом и с окружающим турбулентным потоком газов (см., например, [Williams, 1990]). Для ответа на эти вопросы необходимо разделить весь процесс горения на стадии образования ансамбля аэрозольных частиц, движения капель, испарения капель и собственно горения.

Аэрозоль образуется при разрушении струи топлива (поступающей из впускного отверстия) за счет поперечных сил сдвига во время впрыска в камеру сгорания. Этот процесс аналогичен образованию турбулентных структур в слоях с поперечным градиентом скорости [Clift et al., 1978]. Жидкие фрагменты, которые еще не имеют сферической формы, попадают в поток окислителя и продуктов сгорания (обычно турбулентный и с рециркуляцией). Распределение диаметров капель в ансамбле аэрозоля не однородно. Оказалось весьма полезно характеризовать распределение диаметров различными нестационарными функциями распределения по размерам, моменты которых изменяются со временем. Вид функции распределения и ее последующая эволюция определяются главным образом природой инжектируемого топлива и свойствами потока в камере сгорания (например, граничными условиями).

Испарение капель и диффузия топлива в газовую фазу приводят к образованию горючей смеси, которая воспламеняется при достаточно высокой температуре. Если рассматривать разбавленный аэрозоль (когда расстояние между каплями велико), то процессы в течение воспламенения и горения можно понять, исследуя поведение отдельных капель. В плотных аэрозолях, однако, капли расположены слишком близко друг к другу для того, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием. Это можно видеть на рис. 15.4, на котором изображен процесс горения двух капель жидкого кислорода в горячем водороде.

Горение такой системы происходит в криогенных ракетных двигателях. Последние весьма эффективны, что очень важно для запуска космических спутников связи. Надежное моделирование в этом случае помогает сократить количество очень дорогостоящих экспериментов в криогенных условиях, которые характерны для ракетных двигателей ($T \approx 100$ К и $p = 400$ бар).

Капли жидкого кислорода с начальным диаметром 50 мкм и начальной температурой 85 К попадают в ламинарный однородный поток горячего водорода с температурой 1500 К, давлением 10 бар и скоростью потока газа 25 м/с. На рис. 15.4, а расстояние между каплями равно 250 мкм (т.е. пяти начальным диаметрам капли), а на рис. 15.4, б — 150 мкм (т.е. трем начальным диаметрам капли). На рисунках показаны только верхние половины полной конфигурации. Если расстояние между двумя каплями достаточно мало, то обе они окружены одной общей зоной пламени предварительно не перемешанной смеси. В противном случае две капли образуют две отдельные зоны пламени. Эти численные эксперименты количественно показали увеличение времени полного выгорания капли и, таким образом, могут помочь в процессе конструирования ракетных двигателей.

Учитывая, что горение струи аэрозоля является процессом сложного взаимодействия многих самых разных процессов, таких как прогрев капель, испарение, воспламенение, горение, взаимодействие

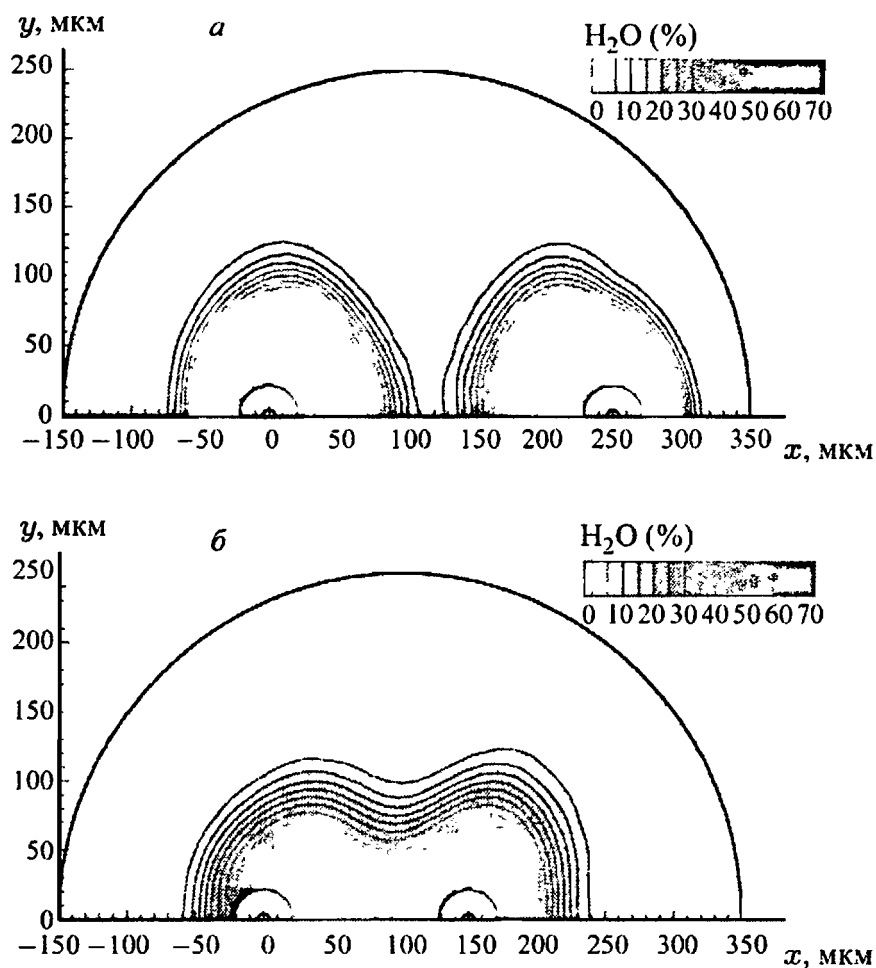


Рис. 15.4. Процесс горения двух капель жидкого кислорода в атмосфере водорода; изолинии показывают массовую долю воды: а) $t = 1,5$ мкс; б) $t = 2,2$ мкс [Aouina et al., 1997]

различных капель, взаимодействие горения капель с турбулентным потоком и т.д., становится очевидным, что моделирование горения струй аэрозолей представляет собой сложную, но перспективную проблему. Как и в случае турбулентного горения одной единственной фазы, вычисление из первых принципов (т.е. с использованием прямого численного моделирования; см. гл. 12) невозможно, но, как и в случае газофазных процессов горения, информация, полученная путем прямого численного моделирования о горении отдельных капель и ансамбля капель, может быть уточнена и затем включена в модели горения струй аэрозолей.

Такой подход эквивалентен концепции суперпозиции ламинарных пламен с той лишь разницей, что очаги ламинарных пламен происходят от пламен, сформированных вокруг капель. Вспомогательные основные принципы концепции микроламинарных пламен, отметим, что очаги ламинарного пламени предварительно не перемешанной смеси характеризовались такими параметрами, как соотношение компонентов смеси (переменная смешения) и скорость деформации. Скорость деформации является мерой скорости противотока. По аналогии очаги ламинарных пламен для капли можно охарактеризовать

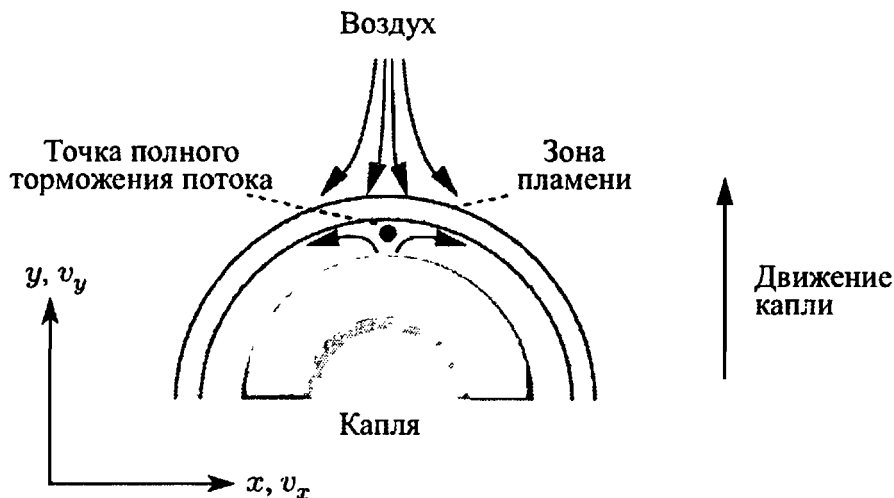


Рис. 15.5. Схематическая иллюстрация горения капли с противотоком

соотношением компонентов смеси и скоростью капли относительно окружающего газа (рис. 15.5; см. также рис. 9.1).

Однако для пламен аэрозолей концепция суперпозиции очагов ламинарного пламени осложнена тем фактом, что необходимо учитывать дополнительные параметры, а именно изменяющиеся размеры капли, изменяющиеся значения температуры и состава окружающих газов (капля может двигаться в областях с горячими продуктами сгорания, образованными в результате горения других капель), нестационарные процессы, обусловленные полным испарением капель (прекращаются подача топлива и горение).

Хотя этот подход является довольно подробным, создание обширных библиотек очагов ламинарного пламени требует очень больших вычислений. Кроме того, подход осложняется следующим фактом: при горении аэрозолей идентифицируются несколько областей, в которых концентрация капель столь высока, что из-за отсутствия окислителя горение одиночной капли невозможно (рис. 15.6).

Если облако аэрозолей очень плотное, плотность топлива в его внутреннем ядре столь высока, что имеет место насыщение и капли не испаряются. Ближе к окружающему воздуху происходит испарение и образуется облако пара топлива, которое затем диффундирует в окислитель, образуя пламя предварительно не перемешанной смеси. Этот режим горения называется «внешнее горение с испарением оболочки» [Chiu et al., 1982]. При более низких плотностях облака аэрозоля все капли испаряются, но зона пламени все еще располагается на границе между паром топлива и окружающим окислителем («внешнее горение с отошедшим пламенем»). Если облако аэрозоля разбавлено сильнее, некоторые капли оказываются в окружении избытка окислителя. Эти капли будут окружены фронтами индивидуальных пламен, но, тем не менее, все еще будет существовать зона пламени на границе плотного облака капель и окислителя («внутреннее горение» с основным пламенем внутри границы аэрозоля). В разбавленных аэрозолях происходит горение отдельных капель. Конечно, перечисленные четыре

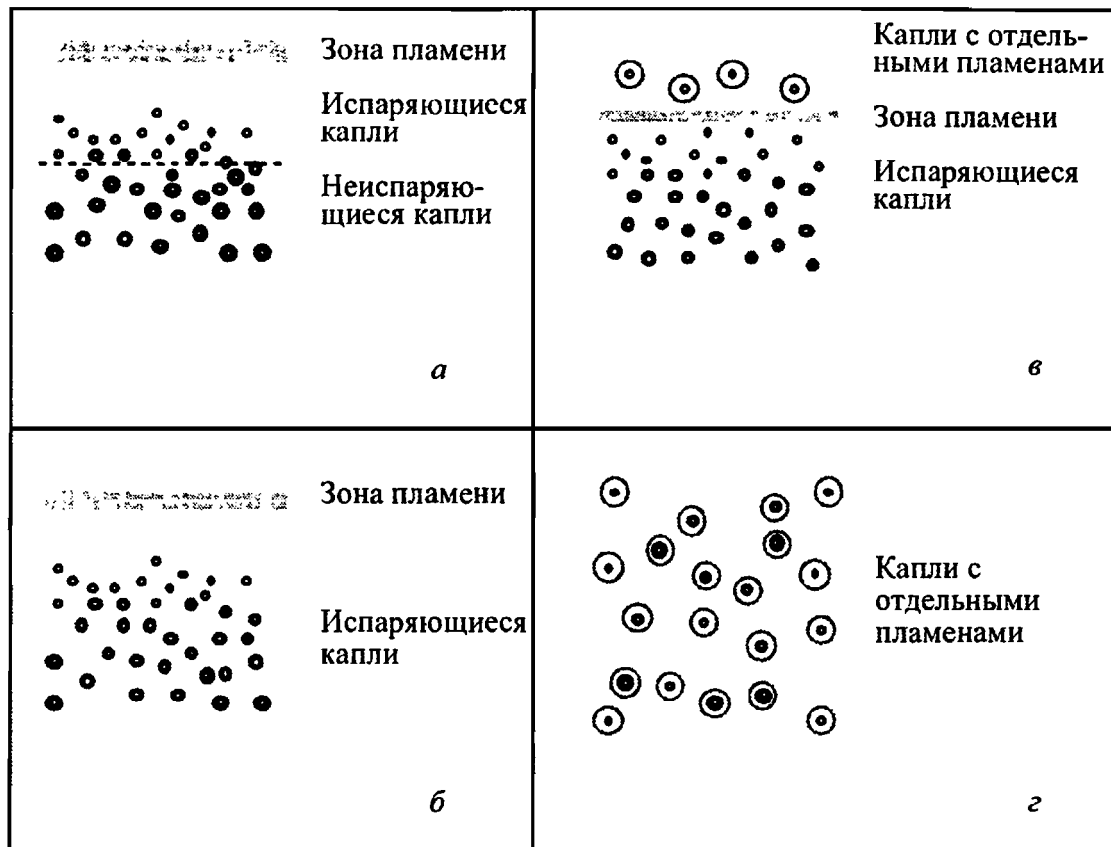


Рис. 15.6. Режимы горения облака капель: а) внешнее горение с испарением оболочки; б) «внешнее горение с отошедшим пламенем»; в) «внутреннее горение» с основным пламенем внутри границы аэрозоля; г) горение отдельных капель [Chiu et al., 1982]

различные режимы представляют собой лишь грубую характеристику, и между этими предельными случаями существует много промежуточных режимов. При переходе от внешнего к внутреннему режиму горения можно наблюдать зоны пламени вокруг небольших групп капель (см. рис. 15.4).

Также как и в случае горения в газовой фазе, исследования капель в пламенах с противотоком позволяют понять различные взаимодействия капля-пламя. Уже отмечавшаяся выше простота одномерной конфигурации позволяет включить в модель детальную химическую кинетику и процессы переноса. На рис. 15.7 показаны результаты численного моделирования процесса, при котором за счет импульса капля переносится через фронт пламени и через плоскость стагнации, после чего тормозится за счет скорости встречного потока, и, наконец, изменяет направление движения, и поток вновь возвращает каплю обратно через фронт пламени (см. задачи по экстраполяции торможения капли).

Поскольку горение аэрозолей, как и горение капель, является типичным процессом горения предварительно не перемешанной смеси, использование моделей суперпозиции очагов ламинарных пламен является оправданным. Эти очаговые модели могут быть объединены

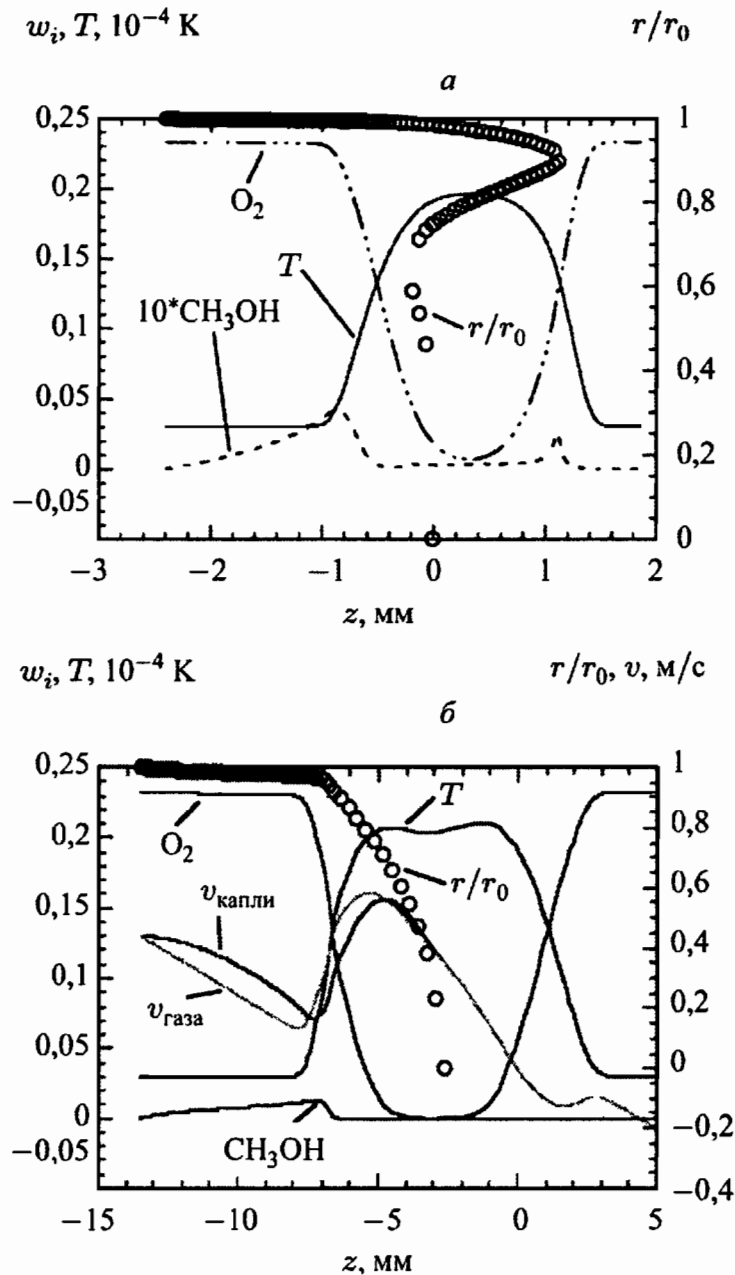


Рис. 15.7. Горение с противотоком монодисперсного аэрозоля метанола в воздухе при *а*) высокой деформации и *б*) низкой деформации потока [Gutheil, Sirignano, 1998]

с моделями испарения капель. Такая модель использовалась, например, для моделирования двигателя, работающего на *n*-октане [Gill et al., 1994].

Двигатели с прямым впрыском топлива объединяют преимущества дизельных двигателей и двигателей внутреннего сгорания (двигателей Отто) [Takagi, 1998]. Топливо инжектируется непосредственно в цилиндр в течение фазы сжатия. Воспламенение инициируется свечой зажигания вблизи зоны перемешивания горючего и воздуха. В зоне воспламенения смесь богатая, что поддерживает процесс воспламенения. С другой стороны, состав всей смеси бедный, что снижает образование окислов азота (см. гл. 17). Результирующие

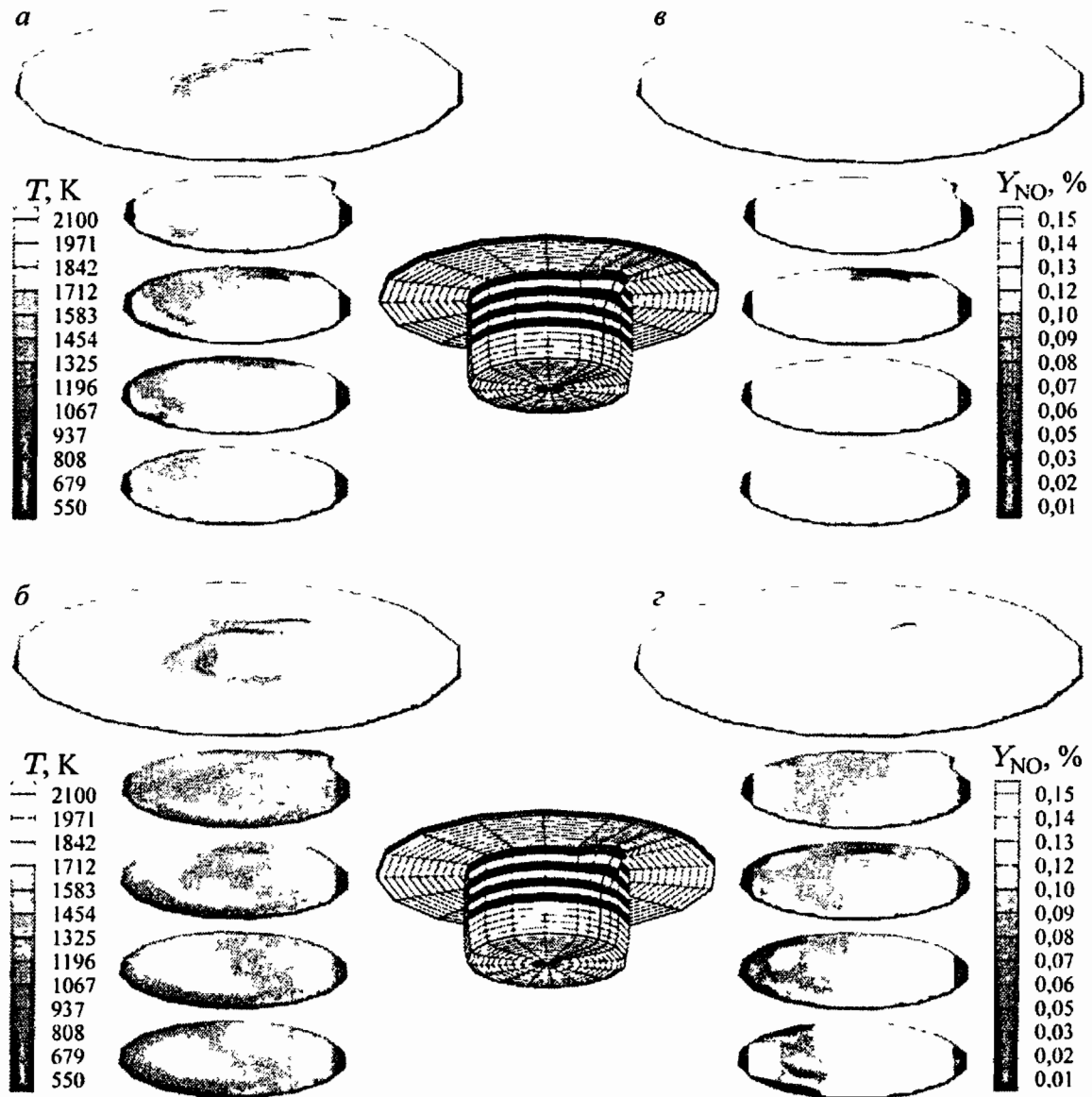


Рис. 15.8. Контурные диаграммы средней температуры (а, б) и средней массовой доли NO (в, г) в двигателе внутреннего сгорания с прямым впрыском для угла поворота коленчатого вала, равного 5° до верхней мертвой точки, для частичной (а, в) и полной (б, г) нагрузки; диаграмма дана для пяти различных положений в камере сгорания [Gill et al., 1994]

температуры и массовые доли окислов азота показаны на рис. 15.8 для двух характерных случаев (частичной и полной нагрузки для угла поворота коленчатого вала, равного 5° до верхней мертвой точки). Эти расчеты оказались очень успешными.

Несмотря на упрощения во многих субмоделях (включая динамику потока аэрозоля, испарение капель, искровое зажигание, распространение и тушение пламени), описанные модели содержат достаточно существенных элементов для того, чтобы оказать неоценимую помощь при конструировании новых двигателей, таких как двигатели с прямым впрыском топлива, и даже новой концепции управляемого стука в двигателе с гомогенной смесью, воспламеняемой сжатием [Thring, 1989; Christensen et al., 1998].

15.2. Горение угля

На первый взгляд, твердые топлива (например, древесина или пластик) горят во многом аналогично жидким топливам. Они нагреваются до температуры, при которой начинается выделение значительного количества газофазных продуктов, сгорающих затем точно также, как это происходит в газовой фазе вокруг капель. Разница проявляется, когда некоторые остаточные фракции твердого топлива (а для некоторых жидких топлив — тяжелые масла) не испаряются. Эти твердые фракции могут содержать углерод, который может быть окислен до CO молекулами O_2 , или даже до CO_2 ; таким образом, в модель горения твердого топлива будет включен новый уровень сложности. Так же как и в случае горения жидких топлив, вначале будет представлен небольшой раздел, касающийся горения угля. Более подробное обсуждение можно найти в работах [Hobbs et al., 1993; Smoot, 1993; Speight, 1994; Turns, 1996].

Уголь представляет собой не однородное химическое соединение, а смесь большого числа углеводородных соединений, чья структура остается во многом неизвестной. Кроме горючих летучих и нелетучих соединений, уголь также содержит негорючие соединения, которые остаются после горения в твердой фазе, образуя золу. При горении угля можно выделить три различных процесса, взаимодействующие друг с другом: пиролиз угля (в результате которого образуются летучие соединения и богатый углеродом твердый продукт, называемый коксом), горение летучих соединений и горение кокса.

Пиролиз угля. Пиролиз (термический распад и дегазация) угля происходит при температурах выше 600 К. При этом наблюдается образование кокса, гудрона и летучих компонентов. Пиролиз зависит от многих физико-химических процессов и характеристик угля, таких как сжатие или разбухание частиц угля, его структура (например, размер пор), процессы переноса в порах и на поверхности частиц угля, температура во время пиролиза, вторичные реакции продуктов пиролиза.

Поскольку химический состав угля не известен, химический механизм, описывающий пиролиз угля, может и должен быть лишь приблизительным (см., например, [Solomon et al., 1987]). Летучие соединения образуются путем выделения функциональных групп, которые затем образуют CH_4 , H_2 , CO, HCN и т.д. Разрыв химических связей в угле приводит к образованию фрагментов, способных перегруппироваться и реагировать, образуя гудрон. За этими химическими процессами следуют процессы диффузии летучих компонентов к поверхности частиц угля, где они испаряются и затем сгорают.

Наши знания о процессе пиролиза гораздо менее детальны, чем о процессе горения в газовой фазе. Соответственно, необходимо обратиться к более грубым моделям описания процесса пиролиза, та-

ким как пиролиз с постоянной скоростью, не зависящей ни от чего, или пиролиз с эффективной скоростью, зависящей от концентраций, но с нецелыми степенями в законе скорости. Однако, как и в случае неэлементарных газофазных реакций (см. гл. 6), эти эмпирические модели обладают тем недостатком, что справедливы лишь в узком интервале условий; экстраполяция на другие условия обычно приводит к нереалистичным предсказаниям.

Горение летучих компонентов. Летучие компоненты, образующиеся во время пиролиза, сгорают в газовой фазе. Основные процессы, которые при этом происходят (испарение, диффузия в газовую фазу и горение), аналогичны процессам, происходящим при горении капли. Однако летучие компоненты представляют собой смесь неизвестного состава; поэтому детальное описание, основанное на элементарной кинетике, невозможно и не оправдано.

Горение кокса. Горение твердого кокса приводит к дополнительной трудности описания процесса горения. Кокс состоит главным образом из углерода; он обладает низким давлением насыщающих паров, так что испарение с последующим окислением в газовой фазе не является основным каналом реакции. Вместо этого углерод на поверхности окисляется до CO молекулами CO₂ (и O₂) из газовой фазы, которые сталкиваются и/или прилипают к поверхности. Реакцию с CO₂ можно записать в виде $C(s) + CO_2(g) = 2CO(s)$. Теперь углерод прочно связан с кислородом и слабо связан с поверхностью. Поэтому образующаяся окись углерода (CO) уже имеет высокое давление насыщающих паров и охотно покидает поверхность, переходя в газовую фазу, где молекулы CO окисляются дальше с образованием CO₂.

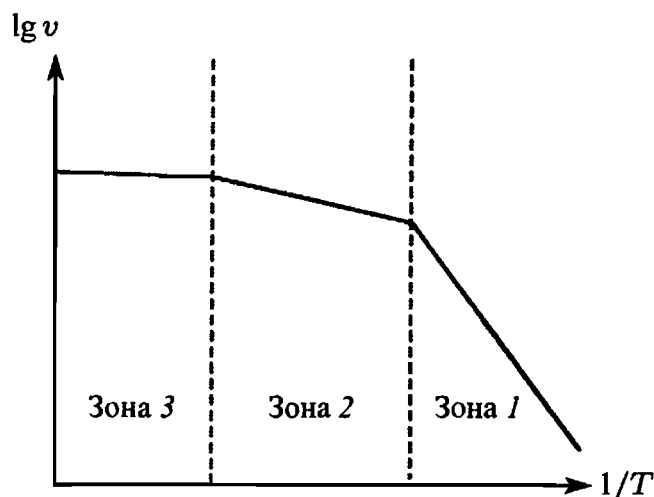


Рис. 15.9. Влияние на эффективную энергию активации скорости горения кокса химических реакций (зона 1) и процессов переноса (зоны 2 и 3) [Walker jr. et al., 1959]

Моделирование этого гетерогенного процесса привносит в описание процесса горения установившийся формализм каталитической химии (см. § 6.7). Формализм включает описание процессов адсорбции

молекул на поверхности, поверхностных реакций, десорбции продуктов реакций, диффузии сквозь поры и диффузии на поверхности частиц. Как и в случае каталитического горения, уменьшение скорости какого-либо из процессов указанной выше последовательности будет ограничивать скорость всего процесса. Таким образом, как и в случае каталитического горения, экспоненциальная температурная зависимость скоростей поверхностных реакций приводит к тому, что они являются лимитирующей стадией всего процесса при низких температурах («кинетически контролируемая» стадия, зона 1 на рис. 15.9 с высокой эффективной энергией активации) и становятся настолько быстрыми при высоких температурах, что диффузия в порах (зона 2 на рис. 15.9) и газовая диффузия (зона 3 на рис. 15.9) становятся лимитирующими стадиями всего процесса («процесс, контролируемый переносом» с относительно низкой эффективной энергией активации). В отличие от процессов горения в газовой фазе, гетерогенные реакции, участвующие в процессе горения кокса, относительно мало изучены [Lee et al., 1995].

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ, «СТУК» В ДВИГАТЕЛЯХ

Для дальнейшего развития и совершенствования технологии двигателестроения и технологии создания новых топлив необходимы детальные знания о процессах горения в двигателях. Они нужны для эффективного использования топлива с минимальным количеством образующихся вредных выбросов. Термодинамический анализ цикла двигателя внутреннего сгорания с искровым зажиганием, т.е. двигателя Отто, показывает, что результирующий КПД η возрастает с увеличением степени сжатия ϵ ($\eta \approx 1 - 1/\epsilon^{\kappa-1}$; $\kappa = C_p/C_v$). Кроме того, полная выходная мощность возрастает, когда большая масса смеси вовлекается в каждом такте впуска. К сожалению, при увеличении степени сжатия возникает явление, называемое «стуком» двигателя, которое губительно для его конструкции. В данной главе рассматриваются химические основы явления «стука» в двигателе.

16.1. Основные явления

Несгоревшие газы свежей смеси, сжимаемые поршнем, дополнительно сжимаются сгоревшими газами, которые расширяются за фронтом пламени после искрового поджигания. Последние остающиеся порции несгоревших газов называются отходящим газом. При более высоких степенях сжатия температура отходящего газа возрастает до тех пор, пока не происходит спонтанного воспламенения [Jost, 1939]. Это внезапное воспламенение приводит к образованию пиков давления в цилиндре, которые и вызывают отчетливо слышимые стуки. Стука в двигателе необходимо избегать, поскольку пиковые давления разрушают поршень и двигатель. Подробнее о поршневых двигателях смотри [Heywood, 1988].

Топлива очень сильно различаются по своей склонности производить стук в двигателе. Для того чтобы обеспечить прямое сравнение, Объединенный комитет по изучению моторных топлив (Cooperative Fuel Research Committee (около 1930)) ввел шкалу, которая определяет октановое число топлива (табл. 16.1). По этой шкале склонность топлива к стуку сравнивается со склонностью к этому явлению смеси н-гептан/изооктан (2,2,4-три-метил-пентан), сгорающей в условиях стандартизованного одноцилиндрового двигателя. Изооктану (обладающему низкой тенденцией к стуку) приписывается октановое число, равное 100, в то время как н-гептану, обладающему

высокой тенденцией к стуку, приписывается октановое число, равное 0. Таким образом, топливо с октановым числом 80 имеет такую же тенденцию к стуку, как и смесь 80 % изооктана и 20 % н-гептана.

Т а б л и ц а 16.1

Экспериментально определенные октановые числа (ОЧ) некоторых избранных топлив [Lovell, 1948]

Формула	Название	ОЧ	Формула	Название	ОЧ
CH_4	Метан	120	C_6H_{12}	1,1,2-Три-метил-циклопропан	111
C_2H_6	Этан	115			
C_3H_8	Пропан	112	C_7H_{14}	Циклогептан	39
C_4H_{10}	н-Бутан	94	C_8H_{16}	Циклооктан	71
C_4H_{10}	Изобутан (2-метилпропан)	102	C_6H_6	Бензол	103
C_5H_{12}	н-Пентан	62	C_7H_8	Толуол (метилбензол)	120
C_5H_{12}	Изопентан (2-метилбутан)	93	C_8H_{10}	Ксилол-м (1,3-диметилбензол)	118
C_6H_{14}	н-Гексан	25			
C_6H_{14}	Изогексан (3-метилпентан)	104	C_3H_6	Пропен	102
C_7H_{16}	н-Гептан	0	C_4H_8	1-Бутен	99
C_7H_{16}	Триптан	112	C_5H_{10}	1-Пентен	91
C_8H_{18}	н-Октан	-20	C_6H_{12}	1-Гексен	76
C_8H_{18}	Изооктан	100	C_5H_8	Циклопентен	93
C_4H_8	Метилциклопропан	102	CH_3OH	Метанол	106
C_6H_{12}	Циклогексан	84	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этанол	107

Сравнение октановых чисел показывает, что тенденция изоалканов к стуку гораздо меньше выражена, чем тенденция к стуку у н-алканов [Jost, 1939; Heywood, 1988]. Изменение тенденции к стуку за счет изменения молекулярной структуры (например, удлинения цепи или добавления метильного радикала) показано на рис. 16.1 [Lovell, 1948; Morley, 1987].

Фотографии в испытательном двигателе с оптическим вводом сверху головки цилиндра [Smith et al., 1984] демонстрируют самовоспламенение несгоревшего отходящего газа до прихода фронта пламени (рис. 16.2). Кадры были сделаны для интервалов времени 28,6 мкс со временем экспозиции 1,5 мкс. Для того чтобы избежать потерь тепла к стенкам, отходящий газ сжимается и ограничивается четырьмя

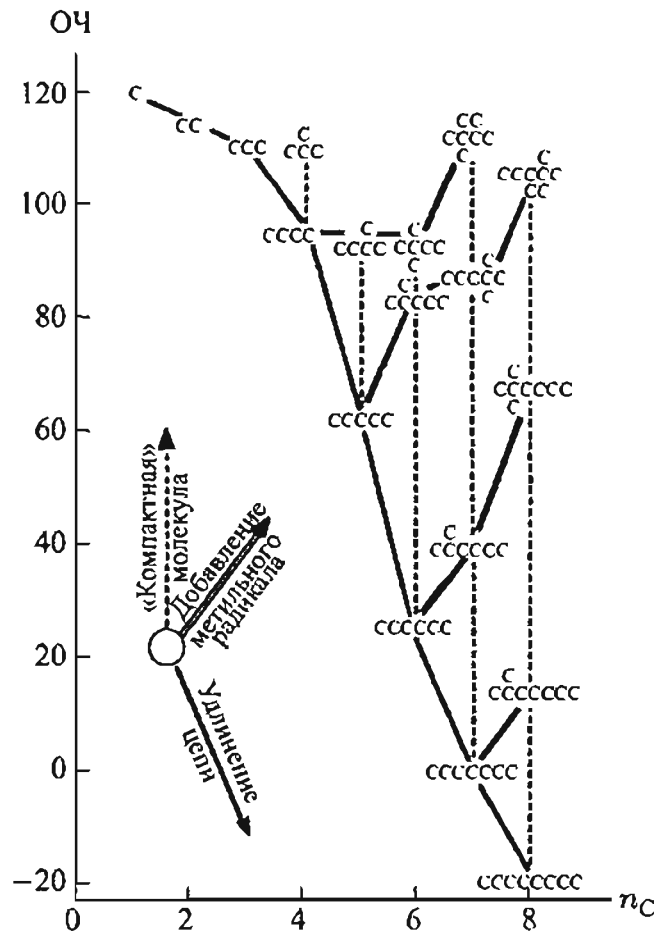


Рис. 16.1. Зависимость экспериментально определенного октавового числа от изменений молекулярной структуры [Lovell, 1948; Morley, 1987]

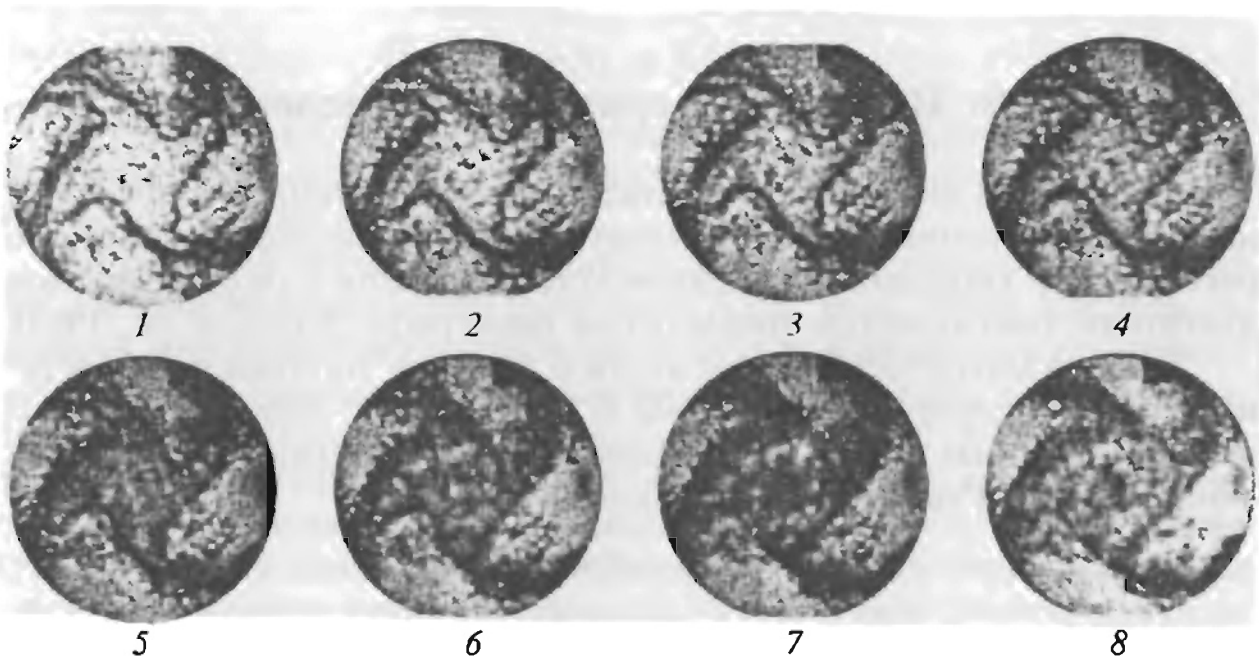


Рис. 16.2. Самовоспламенение несгоревшего отходящего газа в испытательном двигателе [Smith et al., 1984]; интервал времени между кадрами равен 25 мкс начиная левым верхним и кончая нижним правым кадром. Самовоспламенение происходит между кадрами 4 и 5

сходящимися фронтами пламени, образующимися от четырех свечей зажигания. Предполагая адиабатическое сжатие, поведение во времени температуры отходящего газа можно получить из зависимости от времени давления. Самовоспламенение происходит между четвертой и пятой фотографиями. Несгоревший отходящий газ самовоспламеняется почти одновременно и гомогенно.

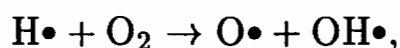
Самовоспламенение наступает почти исключительно за счет химических процессов. Временные зависимости температуры и давления в отходящем газе определяют времена задержек воспламенения (см. гл. 10). Отходящий газ сжимается (и таким образом нагревается) поршнем и продвигающимся фронтом пламени. Если температура и давление отходящего газа не слишком высоки, фронт пламени поглотит отходящий газ до того, как возникнет стук. В противном случае отходящий газ самовоспламенится перед фронтом распространяющегося пламени.

Из-за резкой зависимости времени задержки воспламенения от температуры отходящий газ сначала воспламеняется в местах с локально повышенной температурой (горячих точках), существование которых обусловлено тем фактом, что всегда имеют место небольшие флуктуации температуры и давления (хотя отходящий газ — почти гомогенный). Причины таких флуктуаций полностью все еще не известны. Воспламенение в горячих точках приводит к распространению пламени под действием давления или к формированию детонационной волны. В любом случае оно вызывает очень быстрое горение всего отходящего газа (детали см. в § 10.6).

16.2. Высокотемпературное окисление

На рис. 16.3 показаны результаты измерения температуры методами спектроскопии КАРС (когерентного антистоксова рамановского рассеяния) и спонтанного рамановского рассеяния в отходящем газе двигателя, описанного в предыдущем параграфе [Smith et al., 1984].

Для рассматриваемого двигателя и данного топлива стук наступает при температуре около 1100 К. Необходимо найти механизмы реакций, которые могли бы объяснить самовоспламенение при таких температурах. Реакция разветвления цепи



которая доминирует при горении при высоких температурах, из-за высокой энергии активации протекает слишком медленно для того, чтобы объяснить самовоспламенение при температурах ниже 1200 К. Анализ чувствительности и анализ путей реакции показывают [Esser et al., 1985], что реакции разветвления цепи, которые ответственны за самовоспламенение, после реакции инициации $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}\bullet + \text{HO}_2\bullet$

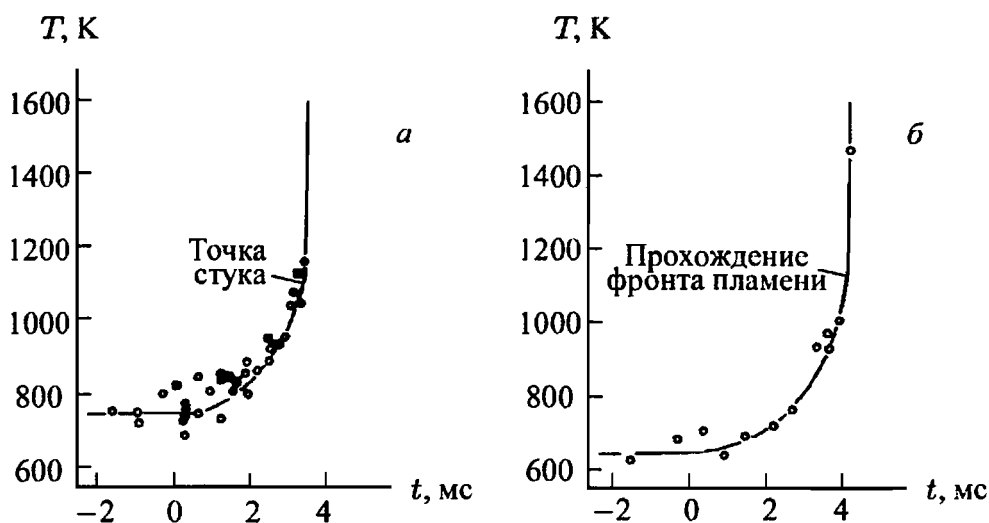
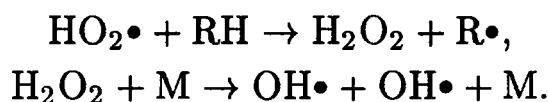
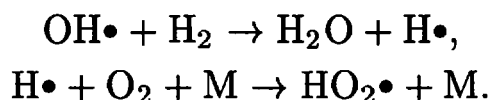


Рис. 16.3. Температура несгоревшего отходящего газа в испытательном двигателе (а); квадраты — когерентное антистоксово рамановское излучение; кружки — спонтанное рамановское рассеяние. Поглощение фронтом пламени отходящего газа до возникновения стука (б) (измерения для разных циклов)

даются следующими уравнениями ($R\bullet$ — углеводородный радикал):



Радикалы OH могут образовывать HO_2 , например, в реакциях



Действительно, такое разветвление цепи через радикал HO_2 может объяснить процесс возникновения стука в испытательном двигателе при температурах около 1100 К.

На рис. 16.4 показаны результаты расчетов и экспериментов для циклов двигателя со стуком и без стука [Esser et al., 1985]. Времена задержки воспламенения вычислены на основе измеренных временных зависимостей давления, которые позволяют рассчитать временные зависимости температуры. В случае возникновения стука вычисленные задержки воспламенения очень хорошо совпадают со временем, когда стук в двигателе наблюдается экспериментально. В случае отсутствия стука время до начала самовоспламенения больше времени прихода фронта пламени и, таким образом, обычное горение заканчивается до того, как может иметь место самовоспламенение.

Однако этот результат не является общим и универсальным. Современные автомобильные двигатели демонстрируют стук при гораздо более низких температурах; для описания химии процесса стука в двигателях требуются дополнительные механизмы, что будет показано в следующем параграфе.

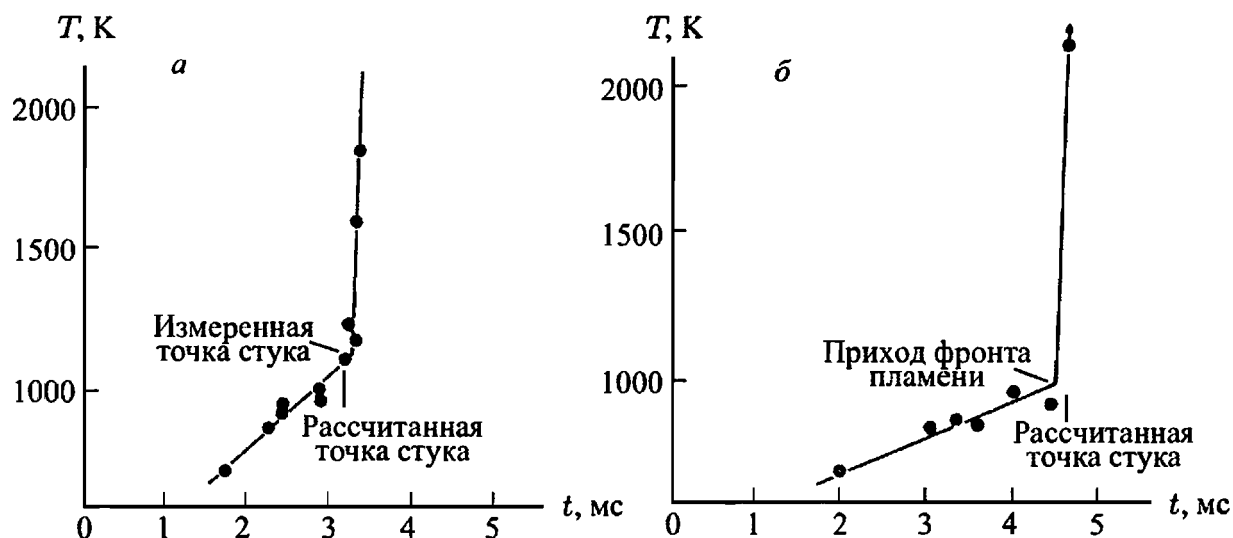
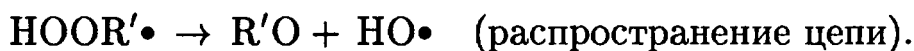


Рис. 16.4. Самовоспламенение в цикле двигателя в случае а) стука и б) его отсутствия (топливо — н-бутан). Экспериментальные данные взяты из [Smith et al., 1984], расчетные — из [Esser et al., 1985]

16.3. Низкотемпературное окисление

Обычно потери тепла в отходящем газе в реальных двигателях выше, чем в испытательном двигателе, описанном выше. Таким образом, самовоспламенение, когда оно случается, происходит при более низких температурах (800 К ÷ 900 К, см. ниже). Термический распад молекулы H_2O_2 происходит при таких температурах довольно медленно, и за процесс воспламенения ответственны другие (зависящие от природы топлива и потому более сложные) механизмы разветвления цепи [Pitz et al., 1989]:



На первой стадии углеводородные радикалы ($\text{R}\cdot$) реагируют с кислородом и образуют перокси-радикалы ($\text{RO}_2\cdot$). После отрыва атома водорода они образуют гидропероксидные соединения (ROOH). После внешнего отрыва атома водорода (в реакции с другой молекулой) гидроперокси-соединение распадается на окси-радикал ($\text{RO}\cdot$) и радикал $\text{OH}\cdot$. В качестве альтернативы может происходить внутренний отрыв атома водорода (т.е. отрыв атома водорода собственно от молекулы); последний процесс вероятен, если радикал $\text{R}\cdot$ может образовывать относительно стабильные циклы, состоящие из 5-, 6- или 7-членных колец; при этом два атома кислорода и отрываемый

атом водорода (H) также принимают участие в образовании кольцевых структур (рис. 16.5). После внутреннего отрыва радикал $R'O_2H\bullet$ (свободная валентность располагается в месте отрыва атома водорода) реагирует с соединением без свободных валентностей (альдегид, кетон) и с радикалами OH в соответствии с реакцией распространения цепи.

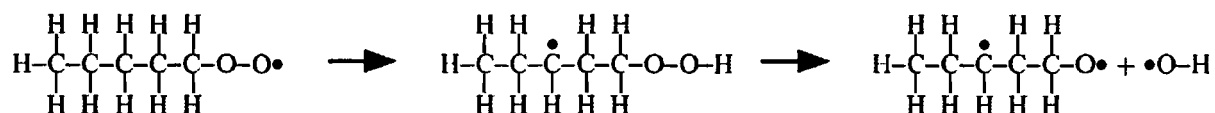
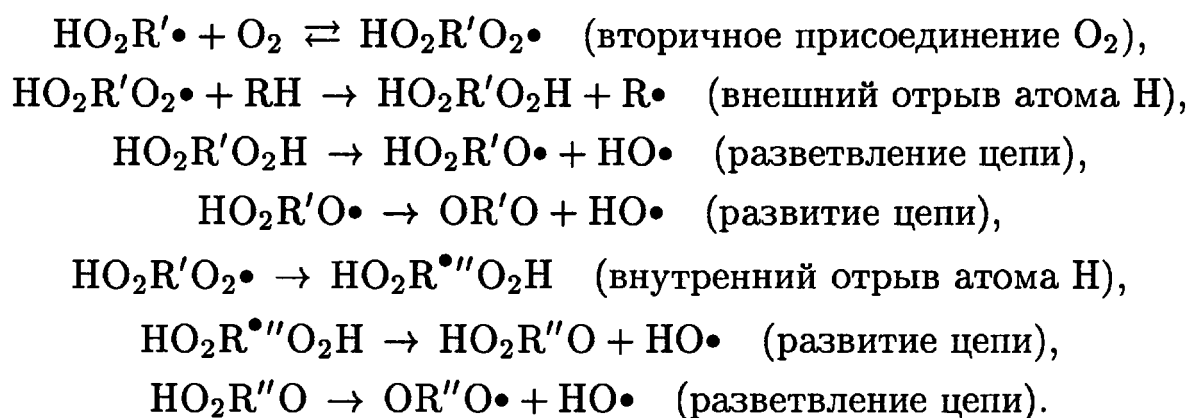


Рис. 16.5. Внутренний отрыв атома водорода в гептил перокси-радикале с образованием промежуточной 6-членной кольцевой структуры. Бирадикал справа очень быстро изомеризуется в стабильный альдегид C_4H_9-CHO

Тем не менее процесс внешнего отрыва атома водорода гораздо медленнее процесса внутреннего отрыва атома водорода; поэтому механизм не может объяснить эффективный процесс разветвления цепи и, следовательно, процесс самовоспламенения. Механизм, который объясняет поведение воспламенения смеси, может заключаться во вторичном взаимодействии кислорода (O_2) с радикалом $R'O_2H\bullet$, который был сформирован после первичного взаимодействия с молекулой O_2 [Chevalier et al., 1990a, b]:



Этот механизм может объяснить экспериментальные наблюдения так называемого двухстадийного зажигания (рис. 16.6) и отрицательную температурную зависимость задержки воспламенения (рис. 16.7). Предвестники разветвления цепи, образованные за счет присоединения кислорода, при высоких температурах распадаются на исходные реагенты из-за их термической нестабильности (вырождение разветвления цепи). При двухстадийном зажигании горючая смесь реагирует, и это вызывает небольшой рост температуры, который (неожиданно) останавливает реакции разветвления цепи. После второй, очень длинной, задержки воспламенения наблюдается вторичное воспламенение и полное сгорание смеси, которое уже следует кинетическим закономерностям высокотемпературного окисления. Область отрицательной

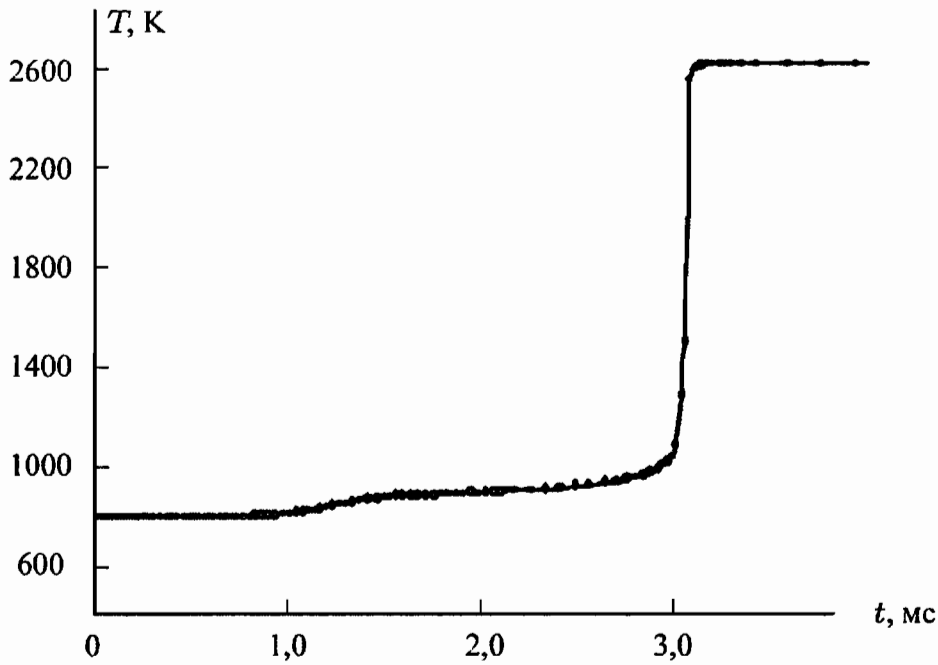


Рис. 16.6. Временная зависимость температуры двухстадийного зажигания стехиометрической смеси н-гептан-воздух при постоянном давлении $p = 15$ бар, $T_0 = 800$ К, в адиабатических условиях (вычисленная по механизму [Chevalier et al., 1990 a, b])

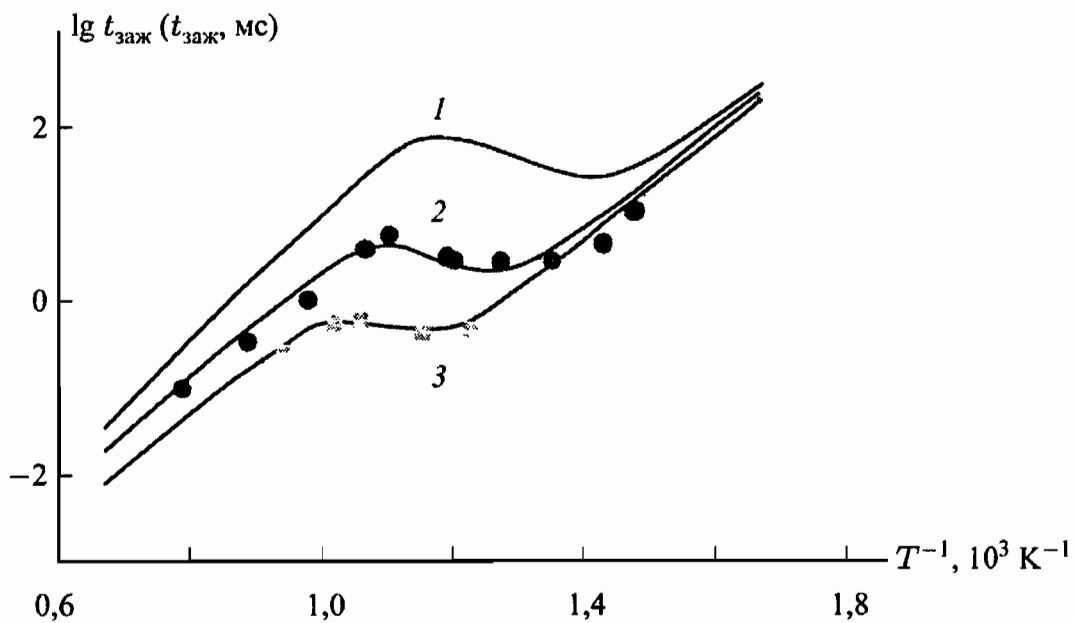


Рис. 16.7. Время задержки воспламенения в стехиометрической смеси н-гептан-воздух; 1 — $p = 1$ бар; 2 — 14 бар; 3 — 40 бар; отрицательная температурная зависимость наблюдается при температуре чуть ниже 1000 К [Chevalier et al., 1990 a, b]

температурной зависимости характеризуется тем фактом, что повышение температуры вызывает увеличение задержки воспламенения вместо обычного уменьшения в случае положительной температурной зависимости (см. § 10.4). Кроме того, многостадийное зажигание в принципе может объяснить сложную структуру $(p-T)$ -диаграмм

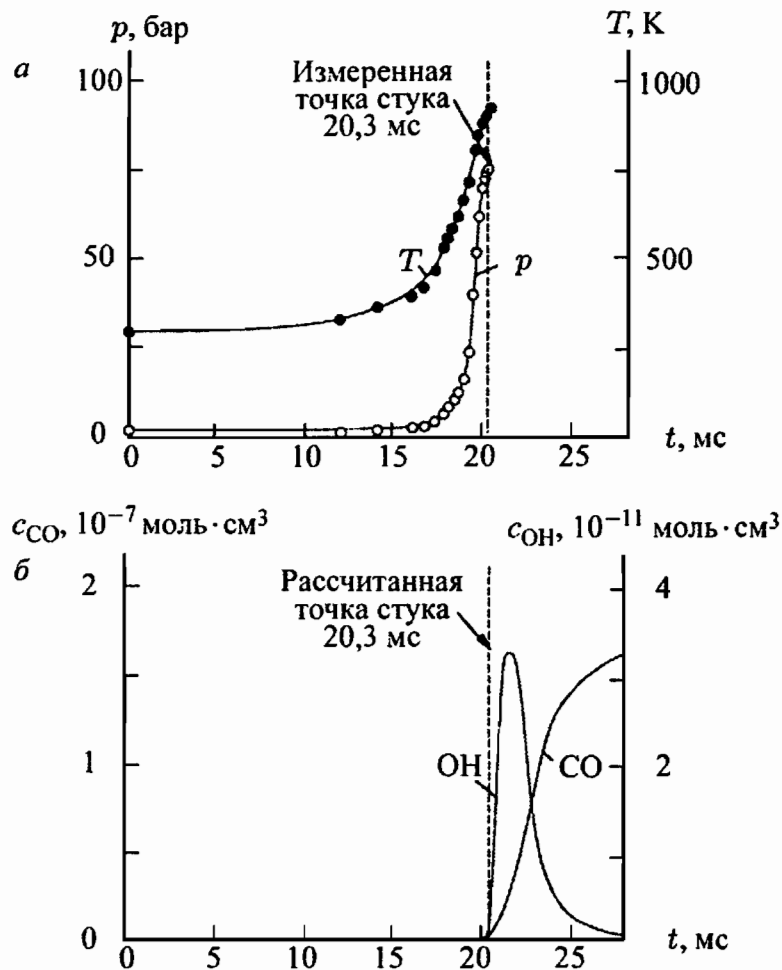


Рис. 16.8. Экспериментально наблюдаемый (а) и расчетный (б) стук в двигателе [Warnatz, 1991]

воспламенения, рассматриваемых в § 10.3 (более полную информацию можно найти в [Bamford, Tipper, 1977]).

На рис. 16.8 показан пример самовоспламенения в автомобильном двигателе (см. [Warnatz, 1991]). В качестве топлива служил *n*-октан, который обладает высокой склонностью к стуку. При температуре 900 К стук наблюдается экспериментально, что выражается в виде колебаний давления. Расчет основан на экспериментально измеренных зависимостях температуры и давления от времени; давление измеряется непосредственно, а температура рассчитывается в предположении почти адиабатического сжатия в цилиндре и определенных потерь тепла в стенки цилиндра. Подобное поведение зажигания наблюдается как в расчетах, так и в экспериментах, когда максимум концентрации радикалов OH и начало образования CO свидетельствуют о самовоспламенении отходящего газа.

Низкотемпературное окисление ведет к очень громоздким механизмам реакций частично из-за того, что многие радикалы (R , R' , R'' , ...) имеют большое число различных изомеров с разными структурами (например, ~ 6000 реакций между ~ 2000 компонентами для цетана, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, который является компонентом дизельного топлива и топлива для реактивных двигателей; рис. 16.9), а также из-за

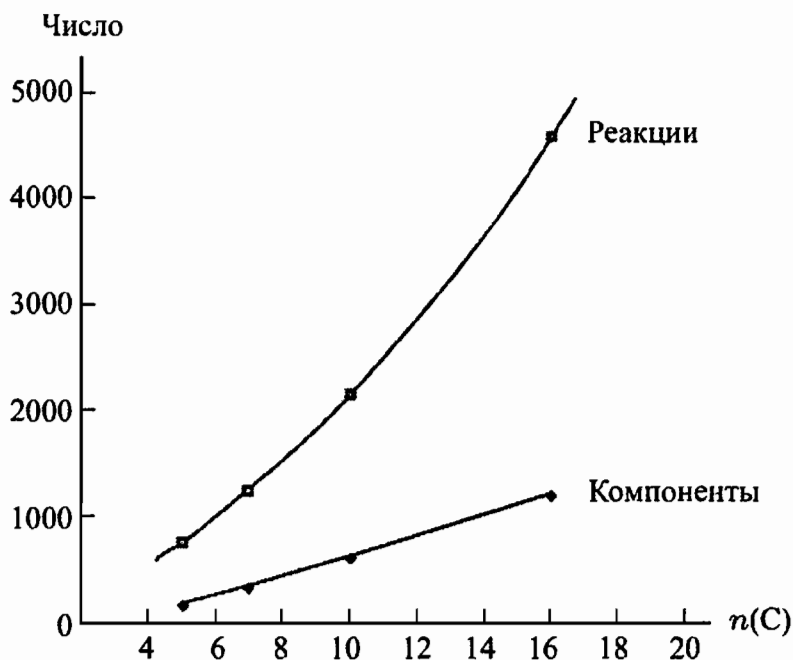
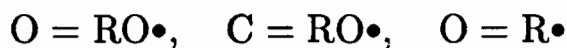


Рис. 16.9. Количество компонентов и реакций, участвующих в механизме низкотемпературного окисления алкана

того, что добавка кислорода к этим радикалам ведет к появлению еще большего числа компонентов, которые необходимо рассматривать в механизме реакций. Такие механизмы реакций удобнее всего создавать автоматически при помощи специальных компьютерных программ, поскольку вероятность ошибки при ручном способе генерации столь огромной схемы очень велика [Chevalier et al., 1990b]. При высоких температурах преобладают реакции: 1) термического распада алканов и алкенов; 2) отщепления атомов H от алканов и алкенов в реакциях с H, O, OH, HO₂, HC-радикалами; 3) β -распада алкильных радикалов; 4) изомеризации алкильных радикалов; при низких температурах преобладают реакции: 5) двух последовательных присоединений молекул кислорода (O₂) к алкильным радикалам; 6) изомеризации алкил-перокси- и алкил-гидроперокси-радикалов с образованием циклических структур; 7) отрыва OH после внутренней перегруппировки; 8) β -распада радикалов



и алкенильных радикалов. Эти реакции записаны для фактических молекулярных структур, получающихся для рассматриваемого топлива.

16.4. Повреждения, вызываемые стуком в двигателях

Зажигание в горячих точках несгоревшего отходящего газа происходит слишком быстро для того, чтобы давление успевало выравниваться. Горячие точки образуются за счет неоднородностей распре-

деления температуры или концентрации. В результате генерируются волны сжатия (ударные волны), которые могут вызвать образование детонационных волн ([Lutz et al., 1989; Goyal et al., 1990a, b]; см. также § 10.6).



Рис. 16.10. Образование горячих точек в отходящем газе в двигателе внутреннего сгорания (двигателе Отто) (визуализация CH_2O при помощи 2D ЛИФ-методики)

На рис. 16.10 показаны экспериментально зарегистрированные горячие точки [Bauerle et al., 1995]. Для этих целей использовалась визуализация формальдегида (CH_2O) при помощи 2D лазерно-индуцированной флюоресценции. Молекулы формальдегида накапливаются в отходящем газе перед фронтом пламени, и горячие точки можно зарегистрировать в местах его повышенной концентрации. Воспламенение раньше начинается в горячих точках, что приводит затем к исчезновению формальдегида.

Быстрое распространение детонационных волн (со скоростями выше 2000 м/с; см. гл. 10) вызывает почти мгновенное зажигание отходящих газов. Если волны сжатия (ударные волны, которые могут накладываться и фокусироваться) ударяют по стенкам цилиндра, то возможно появление повреждений в виде разрушения и удаления металла из стенок цилиндра или из поршня.

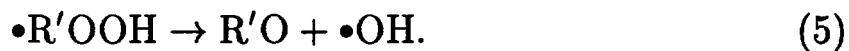
16.5. Задачи

Задача 16.1. Получить скорость образования радикалов OH в зависимости от концентрации



где R и R' — две различные углеводородные группы. Предположить, что для всех промежуточных компонентов устанавливается квазиста-

ционарное состояние. Механизм задается следующей последовательностью реакций:



Что произойдет, если реакция (1') гораздо медленнее, чем реакция (1)?

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА

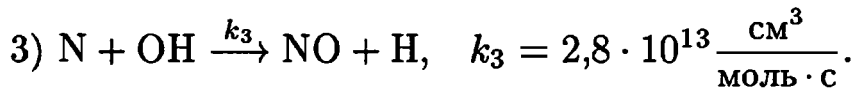
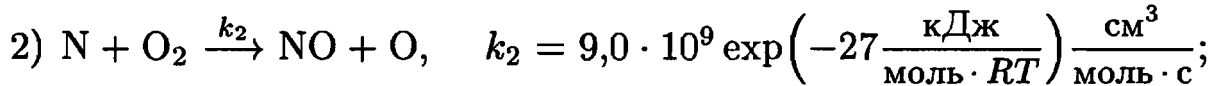
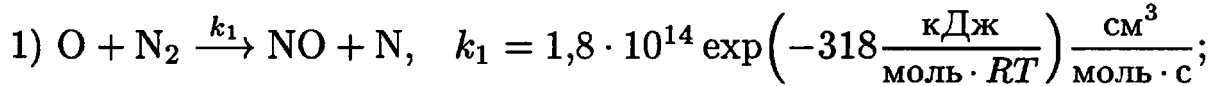
Поскольку использование углеводородных топлив в процессах горения постоянно возрастает, продукты сгорания со всей очевидностью становятся мощным источником загрязнения окружающей среды. Основными продуктами сгорания являются углекислый газ (диоксид углерода — CO_2) и вода. До недавнего времени эти продукты рассматривались как абсолютно безвредные. В настоящее время даже углекислый газ становится важным компонентом в балансе атмосферы, и именно с увеличением его концентрации в атмосфере связан рост глобального парникового эффекта.

Окислы азота также являются продуктами сгорания, хотя и образуются не в таких больших количествах. Во второй половине двадцатого столетия стало очевидно, что окислы азота NO и NO_2 , называемые все вместе NO_x , являются основными реагентами в образовании фотохимического смога и озона в атмосфере городов, и вообще в тропосфере [Seinfeld, 1986]. Кроме того, NO_x участвуют в цепных реакциях, удаляя озон из стратосферы, что вызывает рост ультрафиолетового излучения, достигающего поверхности Земли [Johnston, 1992]. Следовательно, уменьшение образования окислов азота стало одной из наиболее важных проблем в горении. Как и раньше, надежду на уменьшение выбросов окислов азота связывают с развитием все более детальных и сложных механизмов химических реакций, описывающих образование NO_x , и с пониманием процесса взаимодействия химической кинетики и газодинамики. Такого рода модели указывают новые пути снижения этих вредных выбросов.

В настоящее время различают четыре различные пути образования NO_x [Bowman, 1993]. Это термический путь, быстрое образование NO , образование окислов азота через образование N_2O и образование окислов азота из топливного азота. Каждый из этих путей мы обсудим последовательно. Кроме того, будут приведены примеры некоторых первичных способов снижения количества образующихся окислов азота NO_x (модификация собственно процесса горения) и некоторых вторичных способов (процессы дожигания топлива), которые химически преобразуют NO_x в безвредные продукты (такие как H_2O и N_2).

17.1. Термический путь образования NO (образование NO по механизму Зельдовича)

Термический путь образования NO, или образование NO по механизму Зельдовича (постулированному в 1946 г. Я.Б. Зельдовичем), состоит из следующих элементарных реакций [Baulch et al., 1994]:



Название «термический» используется потому, что реакция 1 имеет очень высокую энергию активации из-за сильной тройной связи в молекуле N_2 , и поэтому она является достаточно быстрой только при высоких температурах. Поскольку скорость реакции 1 достаточно

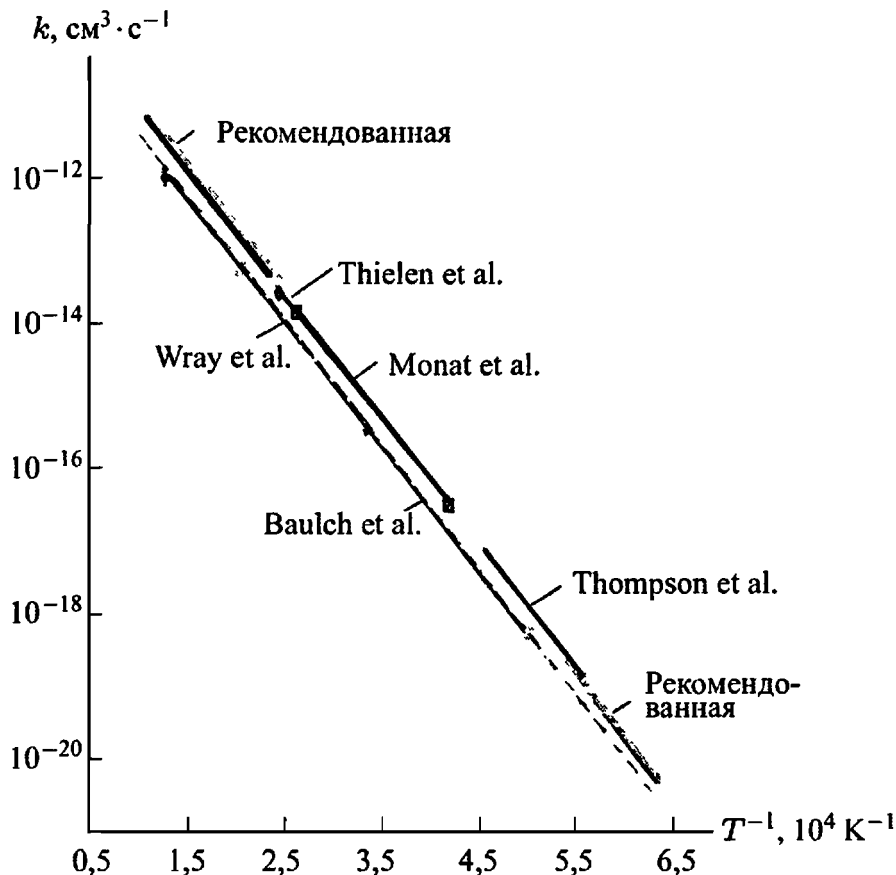


Рис. 17.1. Аррениусовская зависимость $k = k(1/T)$ для реакции $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ [Riedel et al., 1992]

низкая, это лимитирующая стадия процесса термического образования NO. Температурная зависимость константы скорости реакции k_1 показана на рис. 17.1.

На рис. 17.2 приведены результаты измерений концентрации NO в водородно-воздушных пламенах предварительно перемешанной смеси и их сравнение с результатами расчетов (на расстоянии $z = 3$ см за фронтом пламени) по схеме реакций 1–3 [Warnatz, 1981b]. Получено достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментально измеренных концентраций; последнее свидетельствует о том, что константы скорости k_1 , k_2 и k_3 известны достаточно хорошо (рис. 17.1).

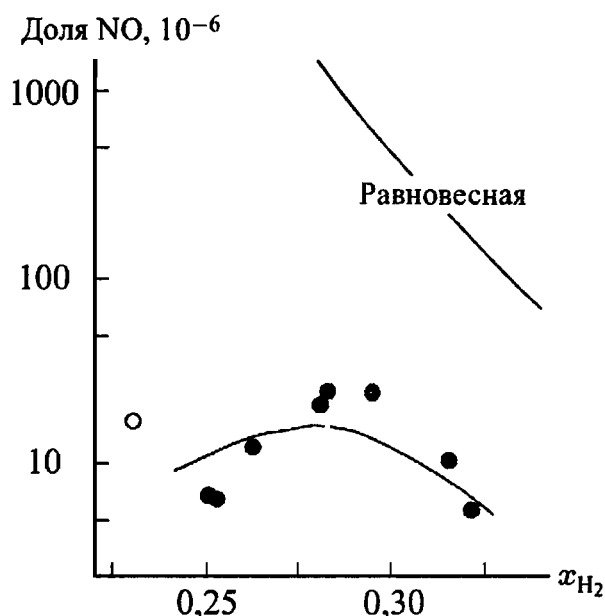


Рис. 17.2. Экспериментально измеренные и рассчитанные концентрации NO в водородно-воздушных пламенах в зависимости от стехиометрического отношения [Warnatz, 1981 b]

В то время как концентрации H_2O или CO_2 можно грубо предсказать, используя предположение о достижении равновесного состояния, концентрацию NO возможно предсказать лишь очень неточно из предположения о равновесии (отметим логарифмический масштаб на рис. 17.2). Реакция 1 настолько медленная, что равновесие достигается лишь для времен, которые гораздо больше, чем типичные времена нахождения смеси в области высокой температуры (обычно несколько миллисекунд).

В соответствии с реакциями 1–3, для скорости образования NO получаем

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] + k_2[N][O_2] + k_3[N][OH]. \quad (17.1)$$

Поскольку

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2] - k_3[N][OH] \quad (17.2)$$

и можно предположить, что для атомов азота выполняется условие квазистационарности (быстрые реакции 2 и 3, см. п. 7.1.1), т.е.

$$\frac{d[N]}{dt} = 0,$$

для скорости образования NO находим

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_1[\text{O}][\text{N}_2]. \quad (17.3)$$

Таким образом, концентрацию NO можно минимизировать путем уменьшения концентраций $[\text{N}_2]$, $[\text{O}]$ или k_1 (например, уменьшая температуру).

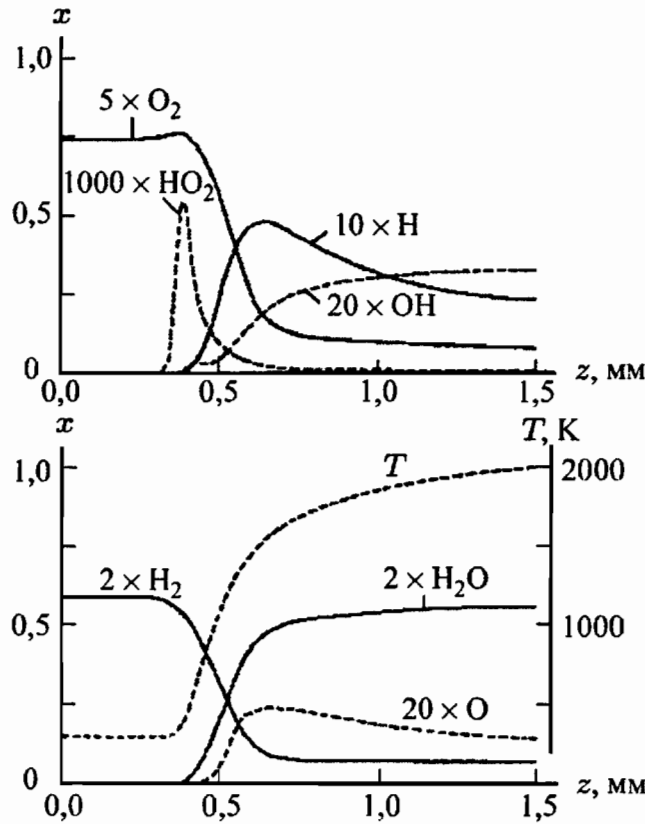


Рис. 17.3. Рассчитанные профили мольных долей различных компонентов в пламени стехиометрической водородно-воздушной смеси; $p = 1$ бар, $T_u = 298$ К [Warnatz, 1981 b]

Концентрация N_2 может быть достаточно точно измерена при помощи зонда или же точно оценена в предположении равновесия в сгоревшем газе. Для концентрации атомов кислорода весьма привлекательно предположить, что достигается состояние равновесия, которое легко рассчитывается из термодинамических данных. Однако предположение о достижении состояния равновесия, особенно при относительно низких давлениях, дает ошибку в оценке концентрации атомов кислорода $[\text{O}]$ более чем в 10 раз (рис. 17.3). Эта сверхравновесная концентрация создается химическими реакциями во фронте пламени.

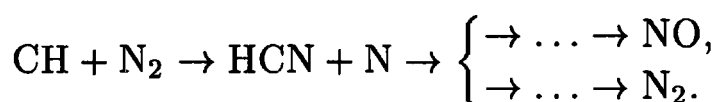
Лучшей аппроксимацией для концентрации атомов кислорода $[\text{O}]$ является предположение о частичном равновесии, обсуждаемое в п. 7.1.2. В результате получаем

$$[\text{O}] = \frac{k_{\text{H}+\text{O}_2} \cdot k_{\text{OH}+\text{H}_2} \cdot [\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_{\text{OH}+\text{O}} \cdot k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (17.4)$$

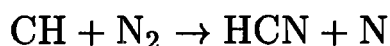
Таким образом, концентрация атомов O может быть вычислена по концентрациям H_2O , O_2 и H_2 , которые легко измеряются или рассчитываются, поскольку все эти продукты стабильны. Как показано в п. 7.1.2, концепция частичного равновесия справедлива только для высоких температур (выше 1700 K). Здесь это ограничение не очень важно, поскольку константа скорости k_1 мала при $T < 1700$ K [Warnatz, 1990].

17.2. Быстрое образование NO (образование NO по механизму Фенимора)

Механизм быстрого образования NO был предложен Фенимором (1979) исходя из результатов измерений концентрации [NO] над плоским углеводородным пламенем. Он отметил, что концентрация [NO] не достигала нулевого значения, когда зонд достигал фронта пламени снизу по течению со стороны несгоревшей свежей смеси, как это предсказывал механизм Зельдовича. Дополнительный механизм быстрого образования NO во фронте пламени более сложный, чем механизм термического образования NO, поскольку в нем участвуют радикалы CH, которые ранее рассматривались как несущественный промежуточный компонент, т.е. NO образуется по сложной схеме реакций, показанной на рис. 17.4. Радикалы CH, образующиеся как промежуточные компоненты только во фронте пламени (см. рис. 2.8), реагируют с азотом воздуха с образованием цианисто-водородной кислоты, которая далее реагирует с образованием NO (см. § 17.4):



Точные данные о лимитирующей стадии



представлены на графике аррениусовской зависимости константы скорости этой реакции на рис. 17.5. В настоящее время данная константа известна с точностью до коэффициента 2.

Предсказания механизма образования NO Фенимора менее точны; это видно из рис. 17.6, на котором показаны профили мольных долей компонентов в пламени низкого давления стехиометрической смеси C_3H_8 -воздух [Bockhorn et al., 1991]. Точки обозначают результаты экспериментов, а линии — результаты расчетов.

Поскольку C_2H_2 как предвестник радикала CH (рис. 17.4) накапливается в условиях богатых пламен (за счет рекомбинации радикалов CH_3), механизм быстрого образования NO преобладает в богатых пламенах.

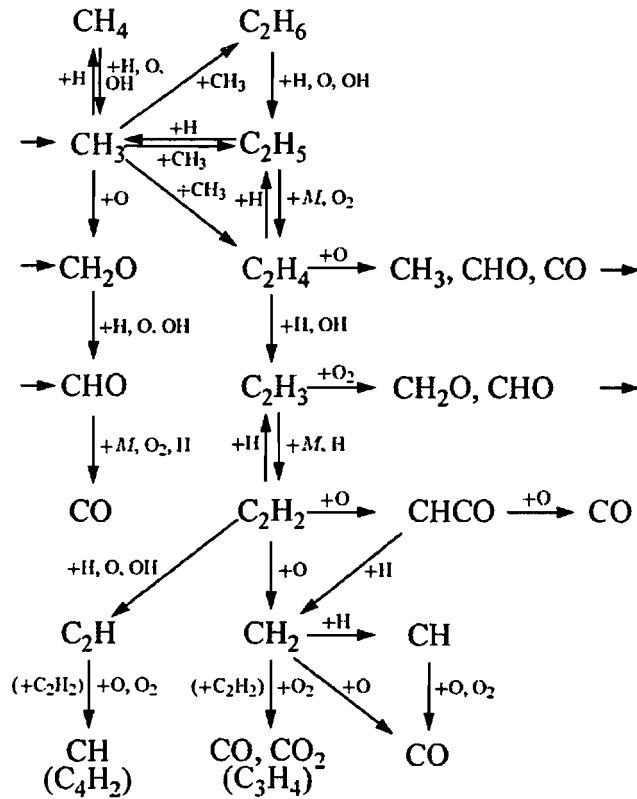


Рис. 17.4. Механизм окисления C₁- и C₂-углеводородов [Warnatz, 1981a, 1993]

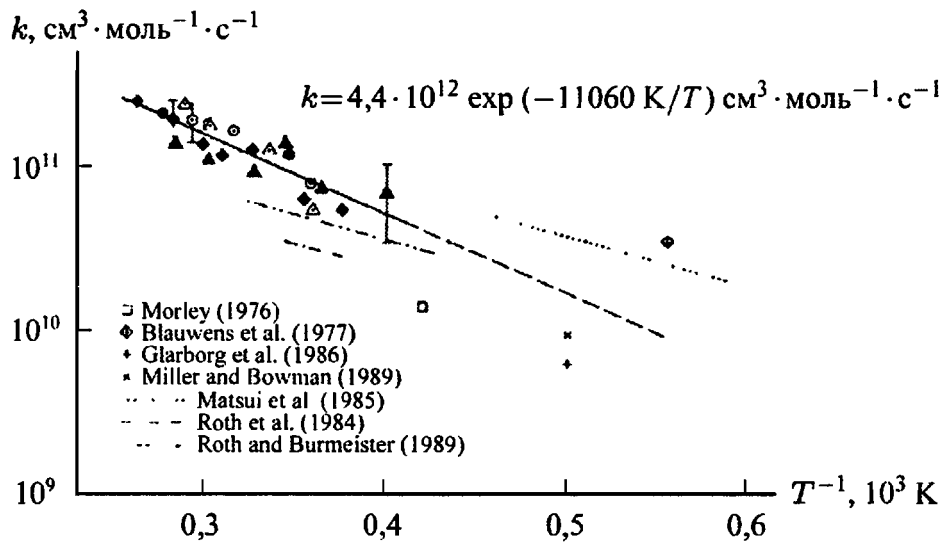
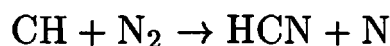


Рис. 17.5. Константы скорости для реакции $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ [Dean et al., 1990]; $k = 4,4 \cdot 10^{12} \exp(-11060 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

На рис. 17.7 показано образование NO при горении метана в реакторе смешения. Расчеты выполнены для чисто термического и полного механизмов (механизмов Зельдовича и Фенимора), так что разницу между концентрацией NO, образованной по термическому механизму, и полной концентрацией NO можно отнести на счет механизма быстрого образования NO.

Энергия активации реакции



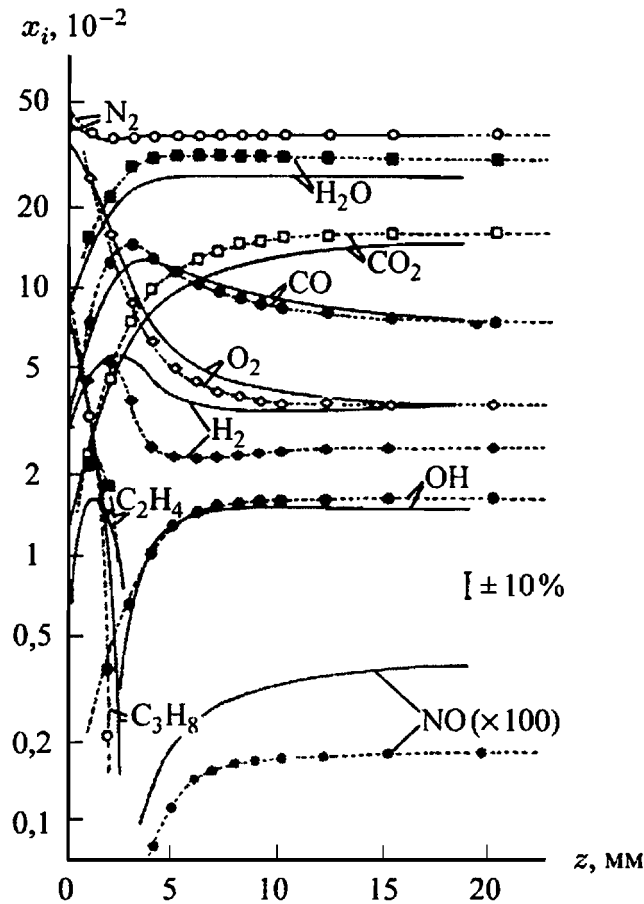


Рис. 17.6. Профили мольных долей компонентов в пламени стехиометрической пропано-воздушной смеси [Voskhorn et al., 1991]

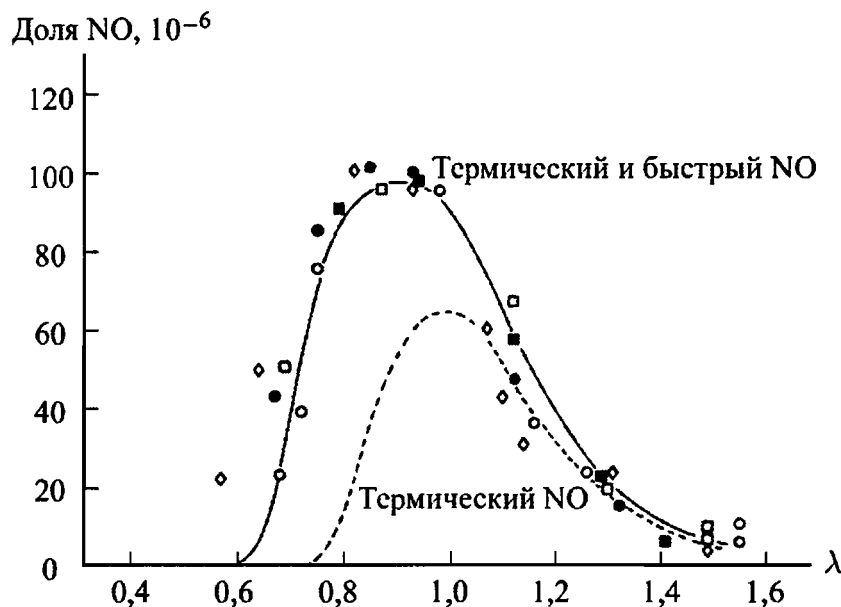
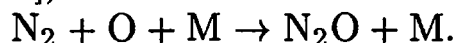


Рис. 17.7. Образование NO в реакторе смешения; зависимость от величины $\lambda = 1/\Phi$ обратной эквивалентному отношению Φ [Bartok et al., 1972; Glarborg et al., 1986]; $\lambda > 1$ характеризует бедные смеси

всего около 75 кДж/моль ($T_a \sim 9000$ K), по сравнению с 318 кДж/моль ($T_a = 38200$ K) для термического образования NO; поэтому, в отличие от термического, быстрое образование NO происходит и при относительно низких температурах (около 1000 K).

17.3. Образование NO из закиси азота

Механизм образования NO из закиси азота (N_2O) аналогичен термическому механизму, в котором атом кислорода O реагирует с молекулой азота. Однако в присутствии третьей частицы M в этой реакции образуется молекула N_2O (впервые эта реакция была предложена в работе [Wolfrum, 1972]):



Молекула N_2O может затем прореагировать с атомом кислорода O и образовать NO [Malte, Pratt, 1974]:



Очень часто эту реакцию не учитывают, поскольку она обычно дает незначительный вклад в полный выход NO. Однако в условиях бедной смеси образование радикалов CH может быть подавлено и, следовательно, по механизму Фенимора образуется меньше NO, а низкие температуры подавляют образование NO по механизму Зельдовича. Остается только образование NO из N_2O , которое промотируется высоким давлением из-за тримолекулярной реакции и, как это обычно свойственно тримолекулярным реакциям, имеет низкую энергию активации; поэтому низкие температуры не снижают его скорость так сильно, как в случае механизма Зельдовича. Все указанные обстоятельства приводят к тому, что путь образования NO через образование N_2O является основным источником NO при горении бедных предварительно перемешанных смесей в газотурбинных двигателях [Correa, 1992].

17.4. Превращение топливного азота в NO

Превращение топливного азота, который иногда называется топливно-связанным азотом, в NO наблюдается главным образом при горении угля, поскольку даже «чистый» уголь содержит около 1% (массовых) химически связанного азота. Азотсодержащие соединения испаряются во время процесса газификации, и это приводит к образованию NO в газовой фазе.

Превращение азотсодержащих соединений (рис. 17.8) в NH_3 (аммиак) и HCN (цианистоводородную кислоту) обычно протекает достаточно быстро и, таким образом, этот процесс не является лимитирующим по скорости. Лимитирующими стадиями являются реакции атомов азота — N (см. ниже).

Пламя пропано-воздушной смеси с добавками 2400 миллионных долей CH_3-NH_2 (метиламина) может использоваться как модельная система для изучения конверсии топливного азота в NO (рис. 17.9). В условиях обогащения смеси кислородом ($\Phi < 1,0$) около 2/3 топливного азота окисляется до NO. Остальной азот преобразуется в молекулы N_2 . В условиях богатой смеси ($\Phi > 1,0$) количество NO уменьшается, но

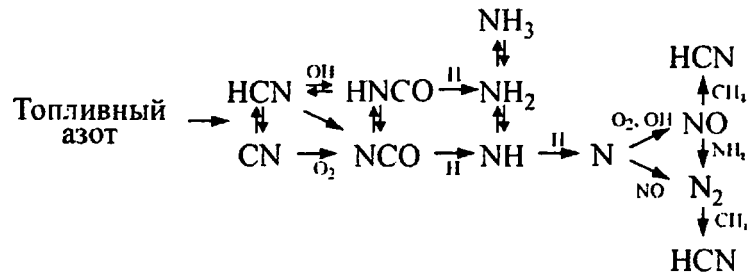


Рис. 17.8. Схема реакций образования NO из топливного азота [Glarborg et al., 1986]

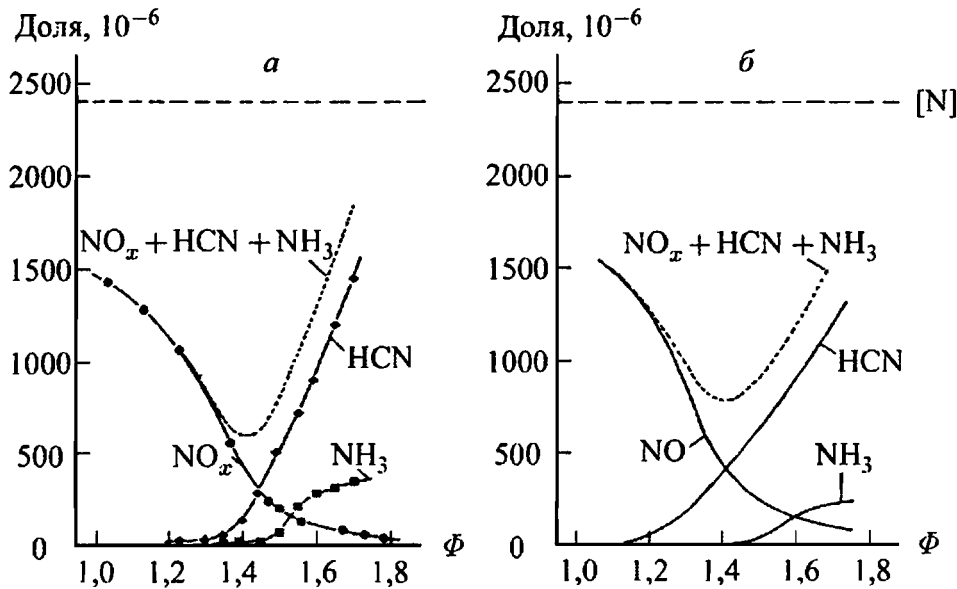


Рис. 17.9. Результаты измерений (а) и расчетов (б) процесса образования азотсодержащих соединений в пламенах пропано-воздушной смеси с различными значениями эквивалентного отношения с добавками 2400 миллионных долей $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ [Eberius et al., 1987]; $\Phi > 1$ характеризует условия богатой смеси

при этом образуются другие продукты, такие как HCN (цианистоводородная кислота) и NH_3 (аммиак), которые, в свою очередь, окисляются до NO в атмосфере. Наиболее важным является тот факт, что концентрация вредных выбросов имеет минимум при $\Phi = 1,4$, т.е. конверсия топливного азота в молекулярный азот (N_2) имеет максимум для условий богатой смеси. Вычисления проводились с использованием механизма реакций, подобного представленному в табл. 17.1 (дополнительно к механизму горения пропана; см. табл. 6.1). Этот механизм также учитывает все упоминавшиеся выше источники образования NO.

Анализ чувствительности показывает (рис. 17.10), что лимитирующими стадиями процесса образования NO являются следующие реакции:



которые поглощают атомы азота. Кинетические данные для этих реакций достаточно надежны (в силу их относительной простоты), так что процесс конверсии топливного азота в NO можно описать количественно.

Таблица 17.1

Механизм реакций образования и расходования окислов азота (NO_x); $k = AT^b \exp(-E/RT)$, $[M^*] = [\text{H}_2] + 6,5[\text{H}_2\text{O}] + 0,4[\text{O}_2] + 0,4[\text{N}_2] + 0,75[\text{CO}] + 1,5[\text{CO}_2] + 3,0[\text{CH}_4]$; обратная реакция рассчитывается по соотношению (6.9) [Klaus, Warnatz, 1995]

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E, \text{кДж}}{\text{моль}}$
30-40. Реакция (H-N-O)-компонентов						
30. Расходование NH_3						
NH_3	+ H	= NH_2	+ H_2	$6,36 \cdot 10^5$	2,4	42,6
NH_3	+ O	= NH_2	+ OH	$1,10 \cdot 10^6$	2,1	21,8
NH_3	+ OH	= NH_2	+ H_2O	$2,04 \cdot 10^6$	2,0	2,37
NH_3	+ M^*	= NH_2	+ H + M^*	$1,40 \cdot 10^{16}$	0,06	379
31. Расходование NH_2						
NH_2	+ H	= NH	+ H_2	$6,00 \cdot 10^{12}$	0	0
NH_2	+ O	= NH	+ OH	$7,00 \cdot 10^{12}$	0	0
NH_2	+ O	= HNO	+ H	$4,50 \cdot 10^{13}$	0	0
NH_2	+ O	= NO	+ H_2	$5,00 \cdot 10^{12}$	0	0
NH_2	+ N	= N_2	+ H + H	$7,20 \cdot 10^{13}$	0	0
NH_2	+ O_2	= HNO	+ OH	$4,50 \cdot 10^{12}$	0	105
NH_2	+ O_2	= NH	+ HO_2	$1,00 \cdot 10^{14}$	0	209
NH_2	+ OH	= NH	+ H_2O	$9,00 \cdot 10^7$	1,5	-1,91
NH_2	+ HO_2	= NH_3	+ O_2	$4,50 \cdot 10^{13}$	0	0
NH_2	+ NH_2	= NH_3	+ NH	$6,30 \cdot 10^{12}$	0	41,8
32. Расходование NH						
NH	+ H	= N	+ H_2	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	0
NH	+ O	= NO	+ H	$7,00 \cdot 10^{13}$	0	0
NH	+ OH	= NO	+ H_2	$2,40 \cdot 10^{13}$	0	0
NH	+ OH	= N	+ H_2O	$2,00 \cdot 10^9$	1,2	0,02
NH	+ OH	= HNO	+ H	$4,00 \cdot 10^{13}$	0	0
NH	+ O_2	= NO	+ OH	$1,00 \cdot 10^{13}$	-0,2	20,8
NH	+ O_2	= HNO	+ O	$4,60 \cdot 10^5$	2,0	27,2
NH	+ NH	= N_2	+ H + H	$2,54 \cdot 10^{13}$	0	0,40
33. Расходование N						
N	+ OH	= NO	+ H	$3,80 \cdot 10^{13}$	0	0

Таблица 17.1 (продолжение)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
N	+ O ₂	= NO	+ O	$6,40 \cdot 10^9$	1,0	26,1
N	+ CO ₂	= NO	+ CO	$1,90 \cdot 10^{11}$	0	14,2
N	+ NO	= N ₂	+ O	$3,27 \cdot 10^{12}$	0,3	0
N	+ N	+ M*	= N ₂ + M*	$2,26 \cdot 10^{17}$	0	32,3
N	+ NH	= N ₂	+ H	$3,00 \cdot 10^{13}$	0	0
N	+ CH	= CN	+ H	$1,30 \cdot 10^{12}$	0	0
N	+ ³ CH ₂	= HCN	+ H	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	0
N	+ CH ₃	= H ₂ CN	+ H	$7,10 \cdot 10^{13}$	0	0
N	+ HCCO	= HCN	+ CO	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	0
N	+ C ₂ H ₂	= HCN	+ CH	$1,04 \cdot 10^{15}$	-0,5	0
N	+ C ₂ H ₃	= HCN	+ ³ CH ₂	$2,00 \cdot 10^{13}$	0	0
34. Расходование N ₂ H						
N ₂ H	+ O	= N ₂ O	+ H	$1,00 \cdot 10^{14}$	0	0
N ₂ H	+ O	= NO	+ NH	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	0
N ₂ H	+ OH	= N ₂	+ H ₂ O	$3,00 \cdot 10^{13}$	0	0
N ₂ H	+ M*	= N ₂	+ H + M*	$1,70 \cdot 10^{12}$	0	59,9
N ₂ H	+ NO	= N ₂	+ HNO	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	0
35. Расходование N ₂						
N ₂	+ CH	= HCN	+ N	$1,56 \cdot 10^{11}$	0	75,1
N ₂	+ ³ CH ₂	= HCN	+ NH	$4,28 \cdot 10^{12}$	0	150
36. Расходование NO						
NO	+ OH	+ M*	= HNO ₂ + M*	$5,08 \cdot 10^{12}$	-2,5	0,28
NO	+ HO ₂	= NO ₂	+ OH	$2,10 \cdot 10^{12}$	0	-2,01
NO	+ NH	= N ₂	+ OH	$2,16 \cdot 10^{13}$	-,23	0
NO	+ NH	= N ₂ O	+ H	$2,94 \cdot 10^{14}$	-0,4	0
NO	+ NH ₂	= N ₂	+ H ₂ O	$2,00 \cdot 10^{20}$	-2,6	3,87
NO	+ NH ₂	= N ₂	+ H + OH	$4,76 \cdot 10^{15}$	-1,1	0,81
NO	+ NH ₂	= N ₂ H	+ OH	$3,97 \cdot 10^{11}$	0	-1,63
NO	+ CH	= HCN	+ O	$1,20 \cdot 10^{14}$	0	0
NO	+ ¹ CH ₂	= HCN	+ OH	$2,00 \cdot 10^{13}$	0	0
NO	+ ³ CH ₂	= HCNO	+ H	$2,59 \cdot 10^{12}$	0	25,0

Таблица 17.1 (продолжение)

Реакция				A, см, моль, с	b	E, кДж моль
NO	+ ³ CH ₂	= HCN	+ OH	5,01 · 10 ¹¹	0	12,0
NO	+ CH ₃	= HCN	+ H ₂ O	1,50 · 10 ¹²	0	91,0
NO	+ CH ₃	= H ₂ CN	+ OH	1,00 · 10 ¹²	0	91,0
NO	+ CHO	= CO	+ HNO	7,20 · 10 ¹²	0	0
NO	+ C ₂ H	= HCN	+ CO	2,11 · 10 ¹³	0	0
NO	+ HCCO	= HCNO	+ CO	1,30 · 10 ¹³	0	0
37. Расходование N ₂ O						
N ₂ O	+ H	= OH	+ N ₂	9,64 · 10 ¹³	0	63,1
N ₂ O	+ O	= NO	+ NO	6,60 · 10 ¹³	0	111
N ₂ O	+ O	= N ₂	+ O ₂	1,02 · 10 ¹⁴	0	117
N ₂ O	+ OH	= HO ₂	+ N ₂	2,00 · 10 ¹²	0	41,8
N ₂ O	+ CO	= N ₂	+ CO ₂	1,25 · 10 ¹²	0	72,3
N ₂ O	+ CH ₃	= CH ₃ O	+ N ₂	1,00 · 10 ¹⁵	0	119
N ₂ O	+ M*	= O	+ N ₂ + M*	7,23 · 10 ¹⁷	-73	263
38. Расходование NO ₂						
NO ₂	+ O	= NO	+ O ₂	1,00 · 10 ¹³	0	2,51
NO ₂	+ H	= NO	+ OH	1,00 · 10 ¹⁴	0	6,27
NO ₂	+ N	= N ₂	+ O ₂	1,18 · 10 ¹²	0	0
NO ₂	+ CO	= NO	+ CO ₂	1,20 · 10 ¹⁴	0	132
NO ₂	+ CH	= CHO	+ NO	5,90 · 10 ¹³	0	0
NO ₂	+ ³ CH ₂	= CH ₂ O	+ NO	5,90 · 10 ¹³	0	0
NO ₂	+ CH ₃	= CH ₃ O	+ NO	1,30 · 10 ¹³	0	0
NO ₂	+ CHO	= CO ₂	+ H + NO	8,40 · 10 ¹⁵	-75	8,07
NO ₂	+ CHO	= CO	+ HNO	2,10 · 10 ⁰	3,3	9,82
NO ₂	+ HCCO	= NCO	+ CO + OH	5,00 · 10 ¹²	0	0
NO ₂	+ HCCO	= HNCO	+ CO ₂	5,00 · 10 ¹²	0	0
NO ₂	+ HCCO	= HCN	+ CO ₂ + O	5,00 · 10 ¹²	0	0
NO ₂	+ M*	= NO	+ O + M*	1,10 · 10 ¹⁶	0	276
NO ₂	+ NO ₂	= NO	+ NO + O ₂	1,60 · 10 ¹²	0	109
39. Расходование HNO						
HNO	+ H	= NO	+ H ₂	1,81 · 10 ¹³	1,9	4,16

Таблица 17.1 (продолжение)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
HNO	+ OH	= NO	+ H ₂ O	$1,32 \cdot 10^7$	1,9	-4,00
HNO	+ N	= NO	+ NH	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	8,30
HNO	+ O ₂	= NO	+ HO ₂	$3,16 \cdot 10^{12}$	0	12,5
HNO	+ NH ₂	= NO	+ NH ₃	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	4,2
HNO	+ HNO	= N ₂ O	+ OH	$3,90 \cdot 10^{12}$	0	209
HNO	+ NO	= N ₂ O	+ H ₂ O	$2,00 \cdot 10^{12}$	0	109
HNO	+ NO ₂	= HNO ₂	+ NO	$6,02 \cdot 10^{11}$	0	8,31
HNO	+ M*	= NO	+ H + M*	$1,50 \cdot 10^{16}$	0	203
40. Расходование HNO ₂						
HNO ₂	+ H	= NO ₂	+ H ₂	$1,20 \cdot 10^{13}$	0	30,7
HNO ₂	+ O	= NO ₂	+ OH	$1,20 \cdot 10^{13}$	0	25,1
HNO ₂	+ OH	= NO ₂	+ H ₂ O	$1,30 \cdot 10^{10}$	1,0	0,56
50-55. Реакции (C-H-N-O)-компонентов						
50. Расходование HCN						
HCN	+ O	= NCO	+ H	$1,11 \cdot 10^6$	2,1	25,6
HCN	+ O	= NH	+ CO	$2,77 \cdot 10^5$	2,1	25,6
HCN	+ OH	= HNCO	+ H	$4,77 \cdot 10^{11}$	0	91,4
HCN	+ CN	= C ₂ N ₂	+ H	$2,00 \cdot 10^{13}$	0	0
51. Расходование CN/C ₂ N ₂						
CN	+ O	= CO	+ N	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	0
CN	+ OH	= NCO	+ H	$6,00 \cdot 10^{13}$	0	0
CN	+ O ₂	= NCO	+ O	$6,60 \cdot 10^{12}$	0	-1,70
CN	+ H ₂	= HCN	+ H	$3,10 \cdot 10^5$	2,4	9,30
CN	+ H ₂ O	= HCN	+ OH	$7,83 \cdot 10^{12}$	0	31,1
CN	+ N	= N ₂	+ C	$1,04 \cdot 10^{15}$	-0,5	0
CN	+ NO	= N ₂	+ CO	$1,07 \cdot 10^{14}$	0	33,4
CN	+ NO	= NCO	+ N	$9,64 \cdot 10^{13}$	0	176
CN	+ N ₂ O	= NCO	+ N ₂	$1,00 \cdot 10^{13}$	0	0
CN	+ NO ₂	= NCO	+ NO	$3,0 \cdot 10^{13}$	0	0
CN	+ CH ₄	= HCN	+ CH ₃	$9,03 \cdot 10^{12}$	0	7,82
C ₂ N ₂	+ O	= NCO	+ CN	$4,57 \cdot 10^{12}$	0	37,1

Таблица 17.1 (продолжение)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль
52. Расходование HNCO/HCNO						
HCNO + H	= HCN + OH			$1,00 \cdot 10^{14}$	0	0
HCNO + H	= HNCO + H			$1,00 \cdot 10^{11}$	0	0
HNCO + H	= NH ₂ + CO			$2,25 \cdot 10^7$	1,7	15,9
HNCO + O	= NH + CO ₂			$9,60 \cdot 10^7$	1,4	35,6
HNCO + O	= NCO + OH			$2,20 \cdot 10^6$	2,1	47,8
HNCO + O	= HNO + CO			$1,50 \cdot 10^8$	1,6	184
HNCO + OH	= NCO + H ₂ O			$6,40 \cdot 10^5$	2,0	10,7
HNCO + O ₂	= HNO + CO ₂			$1,00 \cdot 10^{12}$	0	146
HNCO + HO ₂	= NCO + H ₂ O ₂			$3,00 \cdot 10^{11}$	0	121
HNCO + M*	= NH + CO + M*			$1,10 \cdot 10^{16}$	0	359
HNCO + NH	= NCO + NH ₂			$3,03 \cdot 10^{13}$	0	99,1
HNCO + NH ₂	= NCO + NH ₃			$5,00 \cdot 10^{12}$	0	25,9
53. Расходование NCO						
NCO + O	= NO + CO			$4,20 \cdot 10^{13}$	0	0
NCO + H	= NH + CO			$5,20 \cdot 10^{13}$	0	0
NCO + OH	= CHO + NO			$5,00 \cdot 10^{12}$	0	62,7
NCO + H ₂	= HNCO + H			$7,60 \cdot 10^2$	3,0	16,7
NCO + N	= N ₂ + CO			$2,00 \cdot 10^{13}$	0	0
NCO + O ₂	= NO + CO ₂			$2,00 \cdot 10^{12}$	0	83,6
NCO + M*	= N + CO + M*			$1,00 \cdot 10^{15}$	0	195
NCO + NO	= N ₂ O + CO			$6,20 \cdot 10^{17}$	-1,7	3,19
NCO + NO	= N ₂ + CO ₂			$7,80 \cdot 10^{17}$	-1,7	3,19
NCO + NCO	= N ₂ + CO + CO			$1,80 \cdot 10^{13}$	0	0
NCO + NO ₂	= CO + NO + NO			$1,30 \cdot 10^{13}$	0	0
NCO + NO ₂	= CO ₂ + N ₂ O			$5,40 \cdot 10^{12}$	0	0
NCO + HNO	= HNCO + NO			$1,80 \cdot 10^{13}$	0	0
NCO + HNO ₂	= HNCO + NO ₂			$3,60 \cdot 10^{12}$	0	0
NCO + CHO	= HNCO + CO			$3,60 \cdot 10^{13}$	0	0
54. Расходование C						
CH + H	= C + H ₂			$1,50 \cdot 10^{14}$	0	0

Таблица 17.1 (окончание)

Реакция				A, см, моль, с	b	$\frac{E,}{\text{кДж}}$ моль	
C	+ O ₂	= CO	+ O	$5,00 \cdot 10^{13}$	0	0	
C	+ NO	= CN	+ O	$6,60 \cdot 10^{13}$	0	0	
55. Расходование H ₂ CN							
H ₂ CN	+ N	= N ₂	+ ³ CH ₂	$2,00 \cdot 10^{13}$	0	0	
H ₂ CN	+ M*	= HCN	+ H	+ M*	$3,00 \cdot 10^{14}$	0	92,0

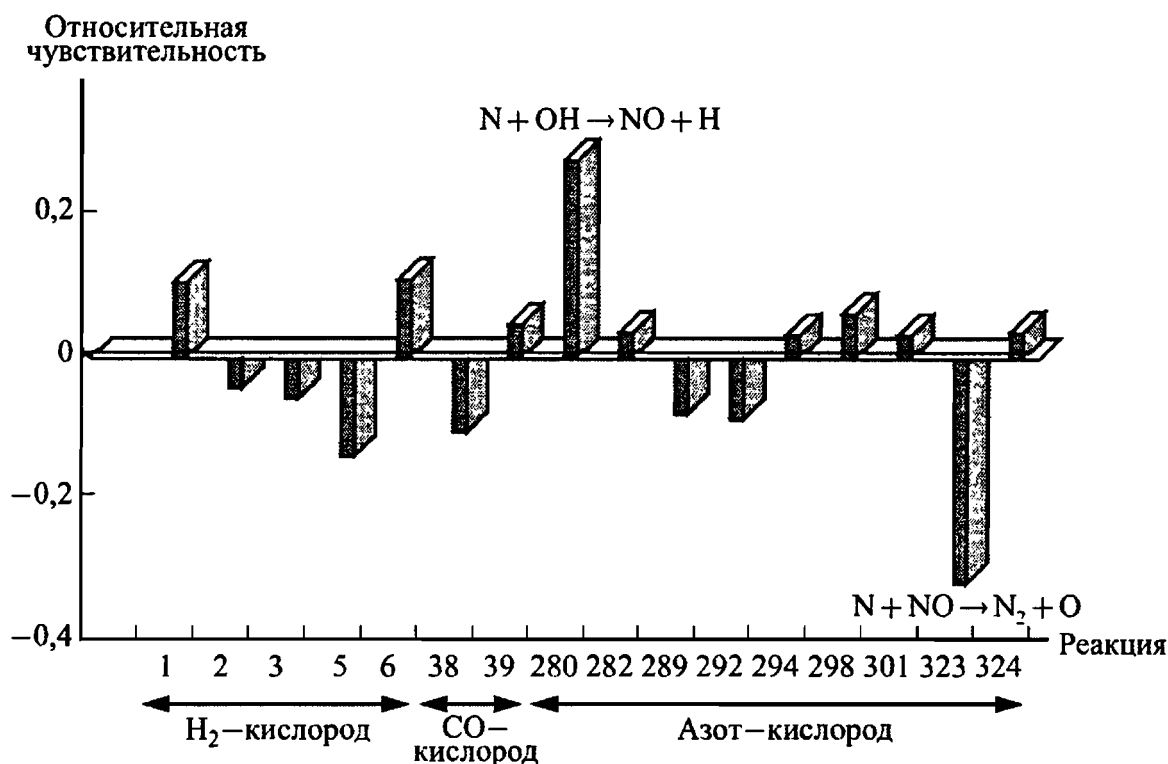


Рис. 17.10. Анализ чувствительности процесса образования NO по механизму, сходному с механизмом, представленным в табл. 17.1 [Voskhorn et al., 1991]

17.5. Уменьшение выхода NO за счет модификации процесса горения

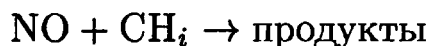
Применяя результаты исследований, приведенные выше, инженеры разработали такие модификации устройств, использующих процессы горения, которые позволяют минимизировать количество образующихся окислов азота NO. Естественно надеяться, что они не потребуют больших финансовых затрат и введения в горючую смесь дополнительных компонентов. С другой стороны, такие модификации обычно связаны с изменением геометрических характеристик камеры

сгорания устройства, а изменить эти характеристики для уже спроектированных и изготовленных устройств на практике чрезвычайно трудно. Таким образом, первичные методы обычно используются только для вновь разрабатываемых устройств. В случае уже работающих устройств имеется возможность использовать вторичные методы, которые будут описаны ниже.

Результаты, описанные в § 17.4, используются в технологии ступенчатого сжигания. На первой стадии для организации процесса горения создаются условия, типичные для богатой смеси (эквивалентное отношение около $\Phi = 1,4$), для того чтобы образовалось минимальное количество соединений



Затем создаются условия обогащения смеси кислородом для получения стехиометрических условий для горения смеси. Молекулы азота (N_2), образующиеся на первой стадии, не превращаются в NO по термическому механизму, поскольку температура горения постоянно понижается за счет излучения и конвективного переноса тепла. Дальнейшее уменьшение содержания NO может быть достигнуто, если на второй стадии создать определенный избыток воздуха. Затем можно использовать третью стадию горения, добавив топливо (процесс дожигания) и уменьшив содержание NO за счет реакций



[Kolb et al., 1988].

Из-за высокой энергии активации ($T_a \sim 38200 \text{ K}$) реакций термического образования NO любая схема, которая снижает максимальные температуры, будет снижать и выход NO. В струйных пламенах предварительно не перемешанной смеси излучение от фронта пламени, которое снижает максимальную температуру, оказывает очень сильное воздействие на образование NO. Весьма заманчивым представляется ввести «инертный» газ-разбавитель, например азот или воду, чья теплоемкость дополнительно снизила бы максимальную температуру. Для этих целей инертными можно считать отработанные газы. Когда указанный эффективный процесс организуется в поршневых двигателях, он называется рециркуляцией выхлопных газов, а в случае тепловых установок — рециркуляцией топочных газов. Несмотря на успешное применение процесса рециркуляции выхлопных газов, высокая температура и давление в дизельных двигателях и двигателях внутреннего сгорания способствуют образованию окислов азота NO (см. (17.3) и (17.4)). По этой причине устройства, в которых горение происходит при низких температуре и давлении, привлекают все возрастающее внимание.

Такие устройства включают паротурбинные агрегаты (циклы Ренкина и Калина), газотурбинные двигатели, двигатели Стирлинга и топливные элементы.

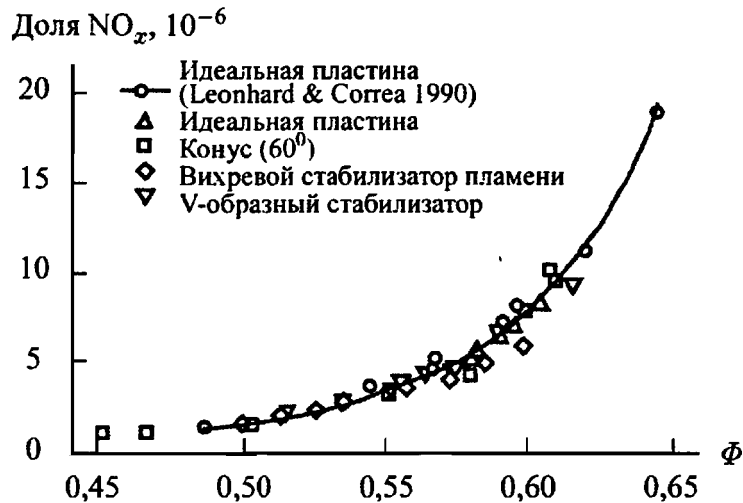


Рис. 17.11. Выход NO_x как функция эквивалентного отношения Φ для различных типов стабилизаторов пламени ($T = 615 \text{ K}$, $p = 10,2 \text{ бар}$)

Образование NO_x в газотурбинных двигателях рассмотрено в обзоре [Cogea, 1992]. Добавки воды устойчиво снижают выход NO_x до тех пор, пока массовый расход воды не будет приблизительно равен массовому расходу топлива; тогда количество CO и несгоревших углеводородов быстро возрастает до неприемлемого уровня. Дальнейшие улучшения были достигнуты при использовании пламен предварительно перемешанной смеси при низких температурах в условиях бедных смесей. То, что в условиях бедных смесей можно ожидать низкий выход NO, видно из рис. 17.11, где представлены результаты для пламен бедных предварительно перемешанных смесей [Lovett, Abuaf, 1992]. Отметим, что образующиеся окислы азота почти не зависят от типа стабилизатора пламени; последнее согласуется с концепцией о том, что большая часть NO образуется из CH (по механизму Фенимора) и сверхравновесных атомов кислорода O (по механизму образования NO из N_2O) в реакциях, происходящих во фронте пламени (см. рисунки 2.8 и 17.3).

Конечно, для любой системы, использующей процесс горения, чем дольше время пребывания смеси при высокой температуре, тем ближе система к достижению равновесной концентрации NO. Следовательно, оптимальное время необходимо выбирать так, чтобы все топливо было окислено, а образование таких промежуточных компонентов, как CO и NO, было бы прервано быстрым охлаждением [Takeno et al., 1993].

Для горения бедных предварительно перемешанных смесей важно, чтобы топливо было хорошо перемешано. Результаты, представленные на рис. 17.12 [Fric, 1993; Mongia et al., 1996], показывают, что для данной средней концентрации топлива \bar{c} меньше всего NO_x образуется, когда величина $\overline{c'^2}$ равна нулю. Степень неперемешанности смеси U равна величине $\overline{c'^2}$, нормированной на ее максимально возможное значение для данной концентрации топлива \bar{c} ; последняя

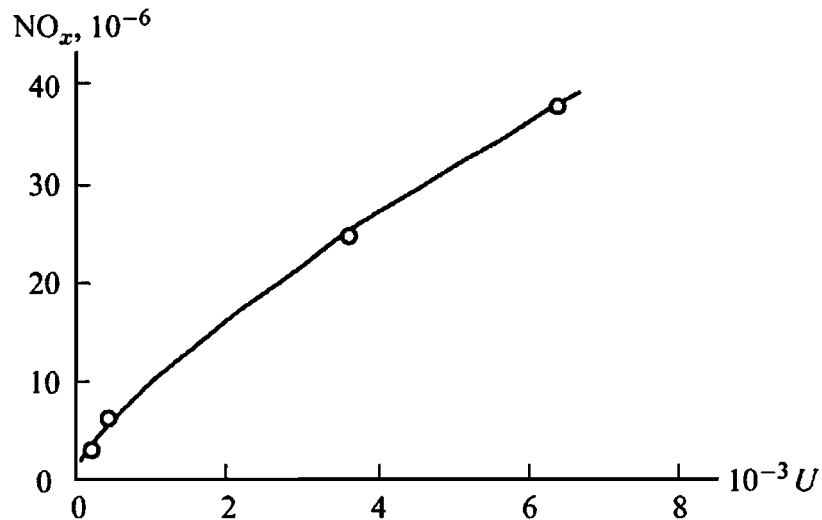


Рис. 17.12. Качественное соотношение между количеством образовавшегося NO_x и параметром неперемешанности смеси U

может быть определена из соотношения Хаусдорфа: $\bar{c}'^2_{\max} = \bar{c}(1 - \bar{c})$; величина \bar{c}'^2_{\max} достигает нулевого значения, когда концентрация \bar{c} равна нулю или единице [Dimotakis, Miller, 1990]. При $U = 0$ скалярные величины полностью перемешаны и гомогенны; при $U = 1$ перемешивания не происходит, даже если величина \bar{c}'^2 мала.

Как показывает рис. 17.11, низкий выход NO_x можно получить, если постоянно увеличивать степень обеднения смеси. На практике этому препятствуют два обстоятельства. При увеличении степени обеднения смеси конечная температура пламени становится более низкой и, таким образом, выход NO_x уменьшается. В то же самое время уменьшается скорость превращения CO в CO_2 . Таким образом, существует нижняя граница для величины эквивалентного отношения Φ , когда концентрация образующегося CO становится неприемлемо высокой. Более пристальное изучение этого явления показывает, что реакция $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ имеет неожиданно низкую энергию активации (см. табл. 6.1). Для температуры пламени 1500 К аррениусовский член, $\exp(-E_a/RT)$, по существу равен единице, и константа скорости при этом уже не зависит от температуры. Сильная температурная зависимость конверсии CO объясняется сильной температурной зависимостью концентрации OH (см. рис. 7.3). Таким образом, низкая скорость окисления CO объясняется уменьшением концентрации OH , а не уменьшением константы скорости, в отличие от скорости образования NO_x .

Вторым препятствием к уменьшению выхода NO_x за счет увеличения обеднения смеси в газотурбинных двигателях является появление больших флуктуаций давления в камере сгорания. Для камеры сгорания газотурбинного двигателя, работающего при давлении 15 бар, часто наблюдаемые флуктуации давления ± 2 бар просто повредят двигатель. При уменьшении величины Φ скорость распространения пламени уменьшается (см. рисунки 8.10 и 8.12). При этом пониженные

скорости химических реакций становятся все более чувствительными к изменениям температуры и концентрации, которые наблюдаются при осцилляциях давления в камере сгорания. Осцилляции давления в камере сгорания, которые обычно происходят с частотами, определяемыми акустическими модами камеры (от $\nu = 100$ до 1000 Гц), обуславливают низкие скорости реакции и, следовательно, скорость тепловыделения будет изменяться с той же частотой, потенциально значительно усиливая осцилляции давления. Волны сжатия от камеры сгорания могут вызвать модуляции потока топлива на входе и воздушного потока. Эти модуляции также могут усиливать осцилляции давления в камере сгорания. Такие модуляции были измерены в работе [Mongia et al., 1998] и рассчитаны в работе [Lieuwen, Zinn, 1998].

17.6. Каталитическое горение

Оба упоминавшихся выше затруднения при использовании горения предварительно перемешанной бедной смеси значительно смягчаются, если используется каталитическая камера сгорания. Топливо (и СО) окисляются на поверхности в серии реакций с низкой энергией активации, и, таким образом, реакции окисления протекают энергично при более низких значениях Φ (более низких температурах), чем газофазные реакции (см. § 6.7). Кроме того, в поверхностных реакциях не образуются окислы азота NO; выход NO_x меньше 1 миллионной доли. Что касается динамики акустических эффектов, то большая площадь поверхности катализатора обеспечивает вязкое сопротивление, которое ослабляет пульсации давления и, кроме того, скорости химических процессов на поверхности менее тесно связаны с осцилляциями давления.

Однако применение катализаторов сдерживалось несколькими проблемами. Во-первых, обычно в этих условиях катализаторами с активной поверхностью являются платиновые (Pt) или палладиевые (Pd) катализаторы. Эти благородные металлы окисляются и испаряются при температурах выше ~ 1500 К. Следовательно, длительная работа катализаторов из благородных металлов при температурах выше 1300 К приводит к неприемлемо высокой скорости потери катализатора.

Температуры, оптимальные для газотурбинных двигателей, достигают значений 1800 К. Стратегия организации процесса горения заключалась главным образом в том, чтобы сначала сжигать около половины топлива (первичное топливо) в каталитической секции, после чего следуют гомогенное самовоспламенение в газовой фазе и сгорание оставшегося вторичного топлива. Гомогенное горение может происходить в условиях очень бедной смеси благодаря широким пределам воспламенения при высоких температурах; однако при этом

в газовой фазе образуются окислы азота NO_x , и требуются достаточно высокие температуры и времена для того, чтобы окислить CO до CO_2 .

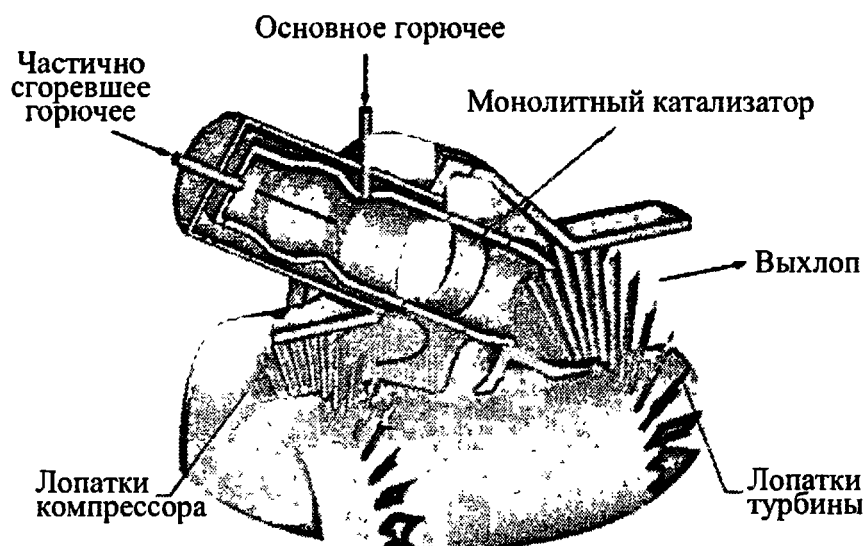


Рис. 17.13. Каталитическое горение первичного топлива и горение вторичного топлива в газовой фазе в газотурбинном двигателе

Для камеры сгорания газотурбинного двигателя, показанного на рис. 17.13, требуется время порядка ~ 20 мс [Beebe et al., 1995; Dalla Betta et al., 1996; Schlatter et al., 1997]. Впрыск вторичного топлива осуществляется несколькими способами. В одном из них катализатор активен только в половине каналов, так что вторичное топливо проходит сквозь секцию с катализатором и затем самовоспламеняется после контакта с продуктами сгорания первичного топлива уже за зоной катализатора.

В других устройствах вторичное топливо перемешивается с воздухом и впрыскивается в зону за катализатором [Fujii et al., 1996; Smith et al., 1997]. В любом случае смесь из вторичного топлива и воздуха перемешивается с продуктами каталитического горения первичного топлива и затем самовоспламеняется.

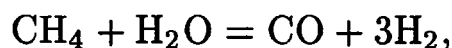
17.7. Уменьшение выхода NO за счет процессов дожигания

Если изменения режимов горения недостаточно эффективны либо вообще невозможны, то для снижения выхода таких вредных продуктов, как NO , необходимо использовать процессы дожигания (или, как их еще называют, вторичные способы). Вероятно, наиболее хорошо известный способ снижения выхода NO — каталитический дожигатель выхлопных газов, которым оснащены системы выхлопа многих автомобилей [Heywood, 1988]. Катализатор является замечательной

комбинацией благородных металлов, которые окисляют CO до CO₂ и одновременно превращают NO в N₂. Основным элементом, обеспечивающим успешное функционирование каталитического дожигателя выхлопных газов, является λ-датчик, который определяет содержание кислорода (O₂) в выхлопных газах. Если в выхлопных газах детектируются молекулы кислорода, электронная схема обратной связи двигателя несколько увеличивает скорость подачи топлива, а если O₂ в выхлопных газах вообще не обнаруживается, скорость подачи топлива несколько уменьшается. Таким образом, в среднем двигатель работает в условиях стехиометрической смеси ($\Phi = \lambda = 1$), а катализатор — в условиях низкой концентрации O₂ и топлива. К сожалению, λ-датчики гораздо менее чувствительны в богатых кислородом выхлопных газах: в случае топочных устройств (~ 3 % O₂), выхлопа дизельных двигателей (~ 10 % O₂) или выхлопа газотурбинных двигателей (~ 15 % O₂).

Для стационарных тепловых электростанций (включая топочные устройства, газотурбинные двигатели и некоторые дизельные двигатели) катализаторы часто используются вместе с добавками аммиака, который на катализаторе реагирует с NO с образованием N₂ и воды. Катализатор селективного каталитического восстановления активен в широком диапазоне температур, однако он чувствителен к отравлению конденсированными микрочастицами и серой, содержащимися в выхлопных газах [Bowman, 1993].

Еще одним способом использования катализатора является изменение состава топлива до его сгорания. Дальнейшее уменьшение выхода NO и повышение термического КПД (сопровождающееся уменьшением выхода CO₂, который в настоящее время просто не регулируется) можно получить за счет изменения состава горючего сначала в таких реакциях, как



которая является эндотермической, и, таким образом, способна использовать тепло выхлопных газов. Горение химически преобразованного топлива дает даже меньший выход NO за счет отсутствия радикалов CH и более низкого предела воспламенения бедных смесей водородсодержащих топлив.

В отличие от метода добавления аммиака с одновременным применением катализатора селективного каталитического восстановления, упоминавшегося выше, метод селективного некаталитического восстановления NO широко используется везде, где это возможно. В этом случае аммиак (NH₃) добавляется в поток отработанных газов, в котором при достаточно высокой температуре реагирует с OH с образованием NH₂; NO реагирует с NH₂ с образованием воды и N₂ (или N₂H, что также в конечном итоге приводит к образованию N₂) [Lyon, 1974; Gehring et al., 1973]. Наиболее важные элементарные реакции этого процесса представлены на рис. 17.14.

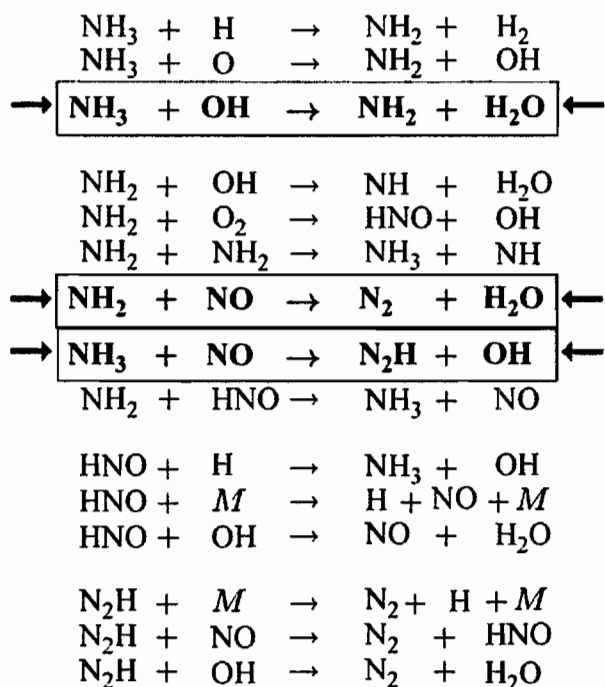


Рис. 17.14. Основные реакции восстановления NO вторичными методами [Glarborg et al., 1986]

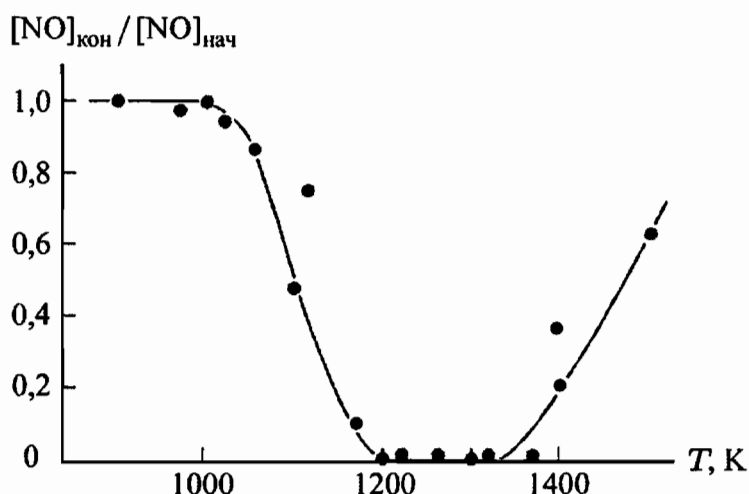


Рис. 17.15. Температурный интервал для селективного некаталитического восстановления NO; точки — результаты измерений [Lyon, 1974]; сплошная линия — расчетные данные [Warnatz, 1987]; смесь 4,6 % O₂ + 0,074 % NO + 0,85 % NH₃ в N₂; время пребывания реагентов в реакторе — 0,15 с

Если температура слишком высокая, NH₂ окисляется и снова образуется NO. Таким образом, селективное восстановление NO возможно только в пределах достаточно узкого интервала температур. На рис. 17.15 показано отношение начальной концентрации NO и концентрации NO после восстановления. Можно видеть, что эффективность восстановления оптимальна в области температур ~ 1300 К; эта температура может быть уменьшена до 1000 К путем одновременного добавления в смесь водорода (H₂). В любом случае этот узкий температурный интервал резко ограничивает возможности применения метода селективного некаталитического восстановления NO.

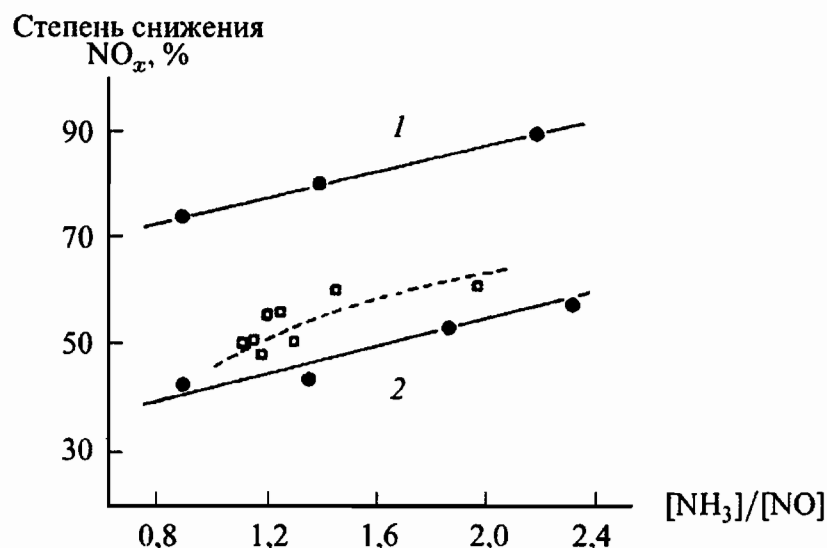


Рис. 17.16. Измеренные эффективности при селективном некаталитическом восстановлении NO; перемешивание осуществлялось путем вдувания пара; 1 — 3500 кг/ч водяного пара, 2 — 1500 кг/ч; пунктир — более старые результаты [Hurst, 1984]

Избыток аммиака не должен быть слишком большим ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}] < 1,5$), поскольку NH_3 , выброшенный в атмосферу, снова образует NO_x . Кроме того, необходимо обеспечить очень хорошее перемешивание компонентов, что дает концентрацию всех реагентов на уровне миллионных долей; это является весьма сложной проблемой. Эффекты перемешивания иллюстрируются на рис. 17.16, где показаны результаты измерений степени восстановления NO [Mittelbach, Voje, 1986]. Вместе с паром высокого давления такое же количество аммиака распыляется в вытяжные каналы за счет различия в скоростях струй. В результате получаются различные степени восстановления NO. Приведенные результаты базируются на тщательной оптимизации процесса восстановления NO, который тестировался на тепловых электростанциях. На рисунке для сравнения показаны более старые экспериментальные данные, полученные на тепловой электростанции в Лонг Бич [Hurst, 1984] (пунктирная линия).

Вместо впрыска аммиака в отработанный пар, где отработанные газы имеют необходимую температуру для метода селективного некаталитического восстановления NO, некоторые схемы применяют холодные отработанные газы, нагреваемые за счет дополнительного сжигания топлива или за счет создания теплообменника, в котором горячие газы на выходе используются для предварительного нагрева свежей смеси. Можно представить себе все возможное разнообразие такого рода устройств. Один из многих примеров — рециркуляция энтальпии для того, чтобы временно перегретые отработанные газы попали в температурный интервал механизма селективного некаталитического восстановления NO, в котором реакции с аммиаком снижали бы выход NO (рис. 17.17). Более детальное обсуждение такого рода устройств можно найти в работах [Weinberg, 1975, 1986].

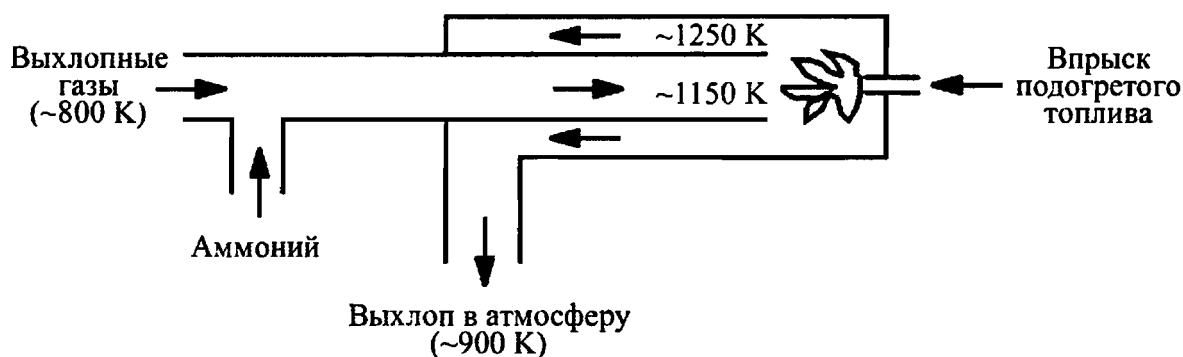


Рис. 17.17. Рециркуляция энthalпии для того, чтобы временно перегретые отработанные газы попали в температурный интервал механизма селективного некаталитического восстановления NO

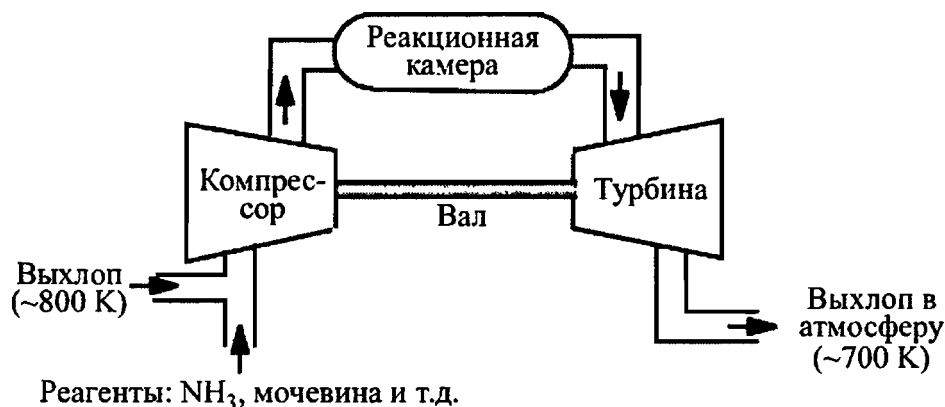


Рис. 17.18. Сжатие для приведения отработанных газов в температурный интервал метода селективного некаталитического восстановления NO

Более тонким и совершенным является устройство, которое использует турбину для сжатия отработанных газов до желаемой температуры и затем применяют расширитель, чтобы получить обратно энергию, затраченную на сжатие. Такое устройство выглядело бы как турбокомпрессор на автомобильном двигателе. Рассматриваемый процесс называется «TurboNOx». Он использует сжатие, чтобы перевести отработанные газы в температурный интервал, необходимый для аммиачного способа снижения выхода NO в отработанных газах (рис. 17.18). Большая часть работы, затраченной на сжатие, будет возвращена турбиной [Edgar, Dibble, 1996].

На рис. 17.19 приведено схематическое изображение изменения основных параметров для различных схем модификации процесса горения. Перемешивание горючего с воздухом соответствует перемещению справа налево, а химические реакции соответствуют перемещению снизу вверх. В пламенах предварительно не перемешанной смеси переменная смешения эволюционирует справа ($\xi = 1, T = T_0$) до переменной смешения при максимальной температуре $\xi = \xi_{\text{стех}}, T = T_{\text{стех}}$ и далее — до переменной смешения в конечной смеси $\xi \sim \xi_{\text{кон}}$ при конечной температуре $T = T_{\text{кон}}$. Область вблизи максимальной температуры $T_{\text{стех}}$ соответствует области максимального образования NO, и ее необходимо избежать.

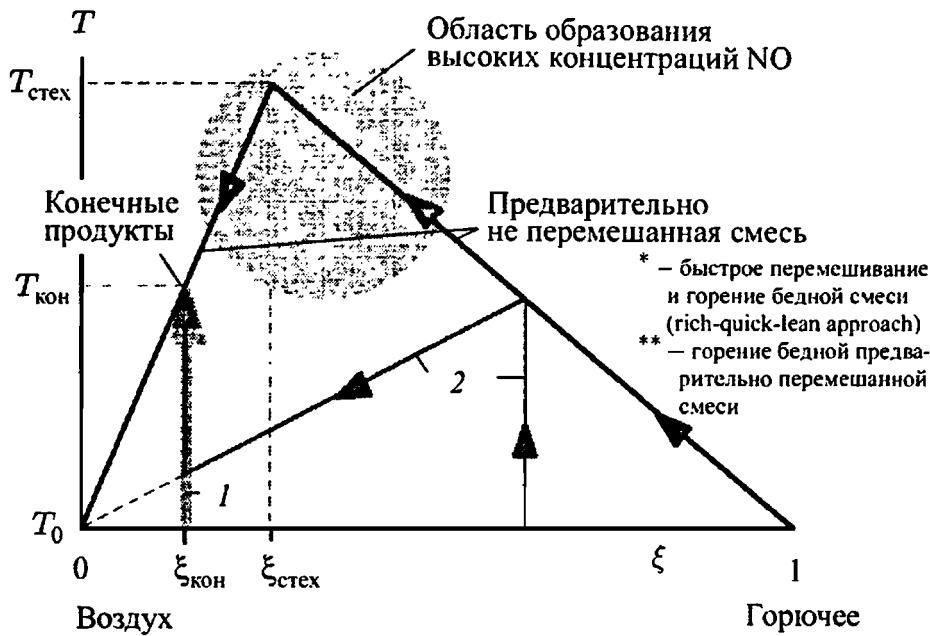


Рис. 17.19. Схематическое представление процессов перемешивания и реакции; 1 — горение бедной предварительно перемешанной смеси, 2 — быстрое перемешивание и горение бедной смеси

Стратегия рециркуляции отработанных газов заключается в разбавлении воздуха инертными продуктами, в результате чего максимальная температура $T_{стех}$ снижается; следовательно, скорость образования NO уменьшается.

При горении бедных предварительно перемешанных смесей зона образования NO обходится путем смешивания топлива ($\xi = 1$, $T = T_0$) с воздухом ($\xi = 0$, $T = T_0$) без химических реакций, после чего происходит реакция (движение по вертикали) с образованием небольшого количества NO при $\xi = \xi_{кон}$, $T = T_{кон}$. Эти горячие продукты затем могут воспламенить вводимую вторичную богатую топливную смесь ($\xi = \xi_2$, $T = T_0$).

Подход быстрого перемешивания и горения бедной смеси заключается в быстром перемешивании богатых продуктов с воздухом вдоль линии перемешивания, соединенной с точкой ($\xi = 0$, $T = T_0$), для того чтобы прореагировать до точки $\xi = \xi_{кон}$, $T = T_{кон}$. На практике, несмотря на быстрое перемешивание, система изменяется вдоль линии горения предварительно не перемешанной смеси и некоторое количество NO все же образуется.

ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И САЖИ

Образование углеводородов и сажи предшествует образованию окислов азота NO_x (см. гл. 17) как основных загрязняющих агентов, образующихся при горении. В старые добрые времена дым из фабричных труб был знаком преуспевания и благополучия. Со временем этот дым начал раздражать, и в конце концов стало ясно, что он вреден для здоровья. Средством от появления сажи и дыма являются три «т» («t's») процесса горения: время, температура и турбулентность [Babcock, Wilcox, 1972]. Обычно считается, что при увеличении времени пребывания реагирующей смеси при высокой температуре при условии хорошего перемешивания частицы сажи и другие углеводороды успевают окислиться. Однако такие условия ведут и к образованию большого количества NO .

Таким образом, существует очевидная и неотложная необходимость понять все тонкости процесса сажеобразования и последующего окисления частиц сажи. Кроме того, существует вопрос, каким образом любой углеводород выживает в условиях пламени. Современный уровень наших знаний об образовании этих загрязняющих агентов неутешительно низок; многое в понимании тонкостей этих процессов еще неизвестно. Однако существует ряд моделей для описания определенных аспектов этой проблемы (см. [Vockhorn, 1994]).

18.1. Несгоревшие углеводороды

В случае несгоревших углеводородов термин «образование загрязняющих агентов» может быть правильным или неправильным в зависимости от того, происходят ли несгоревшие углеводороды непосредственно из горючего либо углеводород образуется в процессе горения. Например, большой стационарный бурильный поршневой двигатель (скажем, мощностью $1 \text{ МВт} = 1300 \text{ л.с.}$), сжигающий природный газ, совершенно естественно будет иметь низкую концентрацию метана в отработанных газах. Однако удивительно, что такие двигатели выделяют формальдегид и ароматические соединения (бензол, толуол, ксилол и др.), все на уровне концентраций порядка миллионных долей.

Поскольку ни одно из указанных соединений не присутствует в топливе, интересно узнать, как они образовались и почему не были израсходованы в пламени. Этот вопрос даже более актуален, поскольку в настоящее время существует уверенность в том, что именно про-

цесс горения может разрушать токсичные соединения, медицинские отходы и твердый бытовой мусор.

Несгоревшие углеводороды являются следствием локального тушения пламени. Существуют два эффекта: тушение (или рассеяние) пламени за счет деформации и растяжения фронта пламени (что детально обсуждалось в предыдущих главах) и его тушение на стенках и в зазорах.

18.1.1. Погасание пламени за счет деформации фронта пламени. Погасание пламени за счет деформации фронта пламени зависит только от процессов в газовой смеси. Высокая деформация фронта пламени (вызванная, например, интенсивной турбулентностью) приводит к локальному тушению пламени (см. главы 13 и 14). Если смесь не воспламеняется снова, топливо покидает зону реакции, оставаясь несгоревшим.

Эффект погасания пламени за счет деформации его фронта еще более важен для богатых или бедных смесей (см. гл. 14), когда температуры низкие, и поэтому времена реакции могут стать больше, чем времена перемешивания. Это, например, является причиной высокой концентрации углеводородов, образующихся при горении в двигателе бедных смесей и при избыточном введении пара в камеру сгорания газотурбинного двигателя для подавления образования окислов азота NO_x [Bowman, 1993]. Важно отметить, что низкие скорости реакций являются причиной того, что воду можно использовать для тушения пламени.

18.1.2. Погасание пламени на стенках и в зазорах. Погасание пламени на стенках и в зазорах вызвано его взаимодействием со стенками системы. Перенос тепла (охлаждение зоны реакции), также как и увод реакционно-способных промежуточных компонентов (например, свободных радикалов) за счет поверхностных реакций, являются причиной погасания пламени. С геометрической точки зрения можно разделить ситуации погасания фронтов пламени, параллельных и перпендикулярных стенке, и погасания пламени в зазорах.

Погасание фронта пламени, параллельного стенке. Фронты пламени не могут существовать около холодных стенок. Расстояние, на котором происходит тушение пламени, по порядку величины равно толщине пламени [Williams, 1984]. Движение фронта пламени к стенке (схематически показанное на рис. 18.1) можно рассматривать как нестационарную одномерную задачу. Поэтому необходимо решать нестационарные ламинарные уравнения сохранения (см. гл. 10). Существуют результаты, полученные для горения метанола при высоких давлениях [Westbrook, Dryer, 1981].

На рис. 18.1 показано поведение во времени положения фронта пламени (t_q — момент времени, когда фронт пламени ближе всего к стенке). Минимальное расстояние составляет всего 70 мкм. После того, как фронт пламени достиг этого положения, теплопроводность

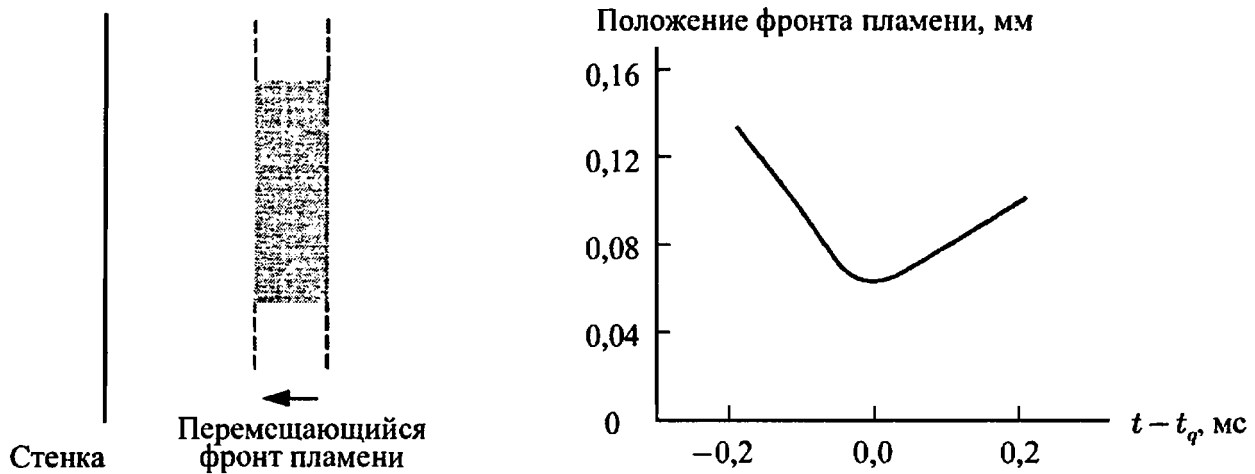


Рис. 18.1. Погасание фронта пламени, параллельного стенке; пламя смеси CH_3OH -воздух; $p = 10$ бар, $\Phi = 1$, $T_w = 300$ К (t_q — время достижения фронтом пламени стенки)

и диффузия приводят к уширению фронта пламени и его положение снова изменяется.

Несколько лет назад все еще предполагали, что большое количество несгоревших углеводородов в двигателях внутреннего сгорания происходит от погасания пламени на стенках. Однако заслуживающие доверия численные расчеты, учитывающие все процессы переноса, упоминавшиеся выше, поставили под сомнение это предположение. В частности, было показано, что несгоревшие углеводороды не застаиваются в зоне погасания пламени, а диффундируют в погасящее пламя, которое имеет неожиданно большое время жизни. При этом углеводороды расходятся, и их уровень концентрации составляет несколько частиц на миллион.

Результаты такого рода моделирования явились основанием для серии тщательно спланированных экспериментов по горению, в которых пламена поджигались в центре хорошо отполированной сферы. В итоге оказалось, что в процессе столкновения фронта пламени с гладкими стенками выживает лишь небольшое количество углеводородов [Bergner et al., 1983]. Таким образом, процесс погасания пламени на стенках вносит в образование несгоревших углеводородов в двигателях внутреннего сгорания гораздо меньший вклад, чем ожидалось ранее. (Это хороший пример того, как численное моделирование и эксперименты совместно позволяют улучшить наше понимание явления).

Погасание фронта пламени, перпендикулярного стенке. На рис. 18.2 показано погасание фронта пламени, перпендикулярного стенке. Это более вероятное явление, чем погасание фронта пламени, параллельного стенке. В данном случае пламя имеет более высокую скорость распространения, и поэтому время диффузии углеводородов в зону реакции меньше. Ожидается, что в случае такой конфигурации сохранится большее количество углеводородов. Одна-

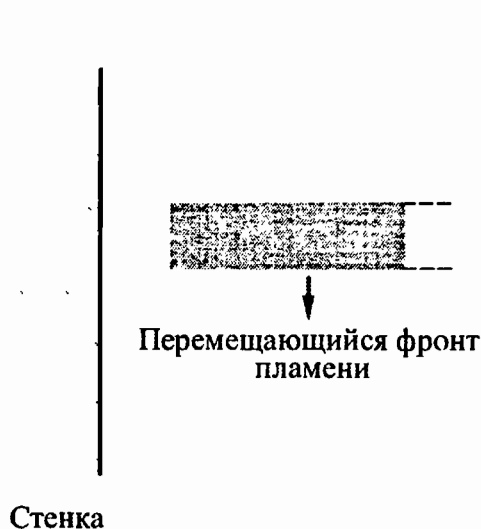


Рис. 18.2. Погасание фронта пламени, перпендикулярного стенке

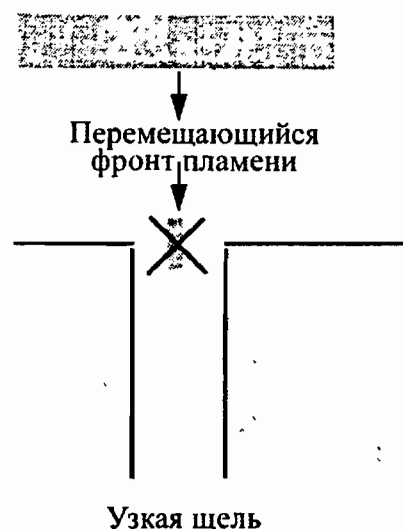


Рис. 18.3. Погасание фронта пламени в зазоре

ко количественное рассмотрение требует решения двумерных уравнений сохранения со сложной химией (по крайней мере 100 реакций между приблизительно двадцатью компонентами). Основываясь на моделировании меньших двумерных систем (см., например, [Behrendt et al., 1992; Braack, 1998]), можно сказать, что такие вычисления в настоящее время возможны, и что они улучшат понимание процессов взаимодействия «пламя–стенка».

Погасание фронта пламени в зазоре. Если фронт пламени проникает в зазор (например, между цилиндром и поршнем над поршневыми кольцами), наблюдается погасание пламени (рис. 18.3).

Существуют систематические экспериментальные исследования влияния зазоров и шероховатости стенок на выход несгоревших углеводородов (см., например, [Bergner et al., 1983]). Эта проблема также находится на переднем крае исследований, где вскоре можно ожидать убедительных результатов.

18.2. Образование полициклических ароматических углеводородов

Если погасания пламени не происходит, то, по-видимому, топливо полностью разлагается до C_1 - и C_2 -углеводородов [Warnatz, 1981a]. Поэтому высшие углеводороды, образующиеся после этого распада, должны синтезироваться из более простых фрагментов углеводородов.

Важным классом высших углеводородов является класс ароматических полициклических углеводородов. Эти соединения обычно образуются в условиях богатой смеси (присутствуют в богатых предварительно перемешанных смесях и, всегда, в пламенах предварительно не перемешанной смеси) и могут обладать канцерогенными

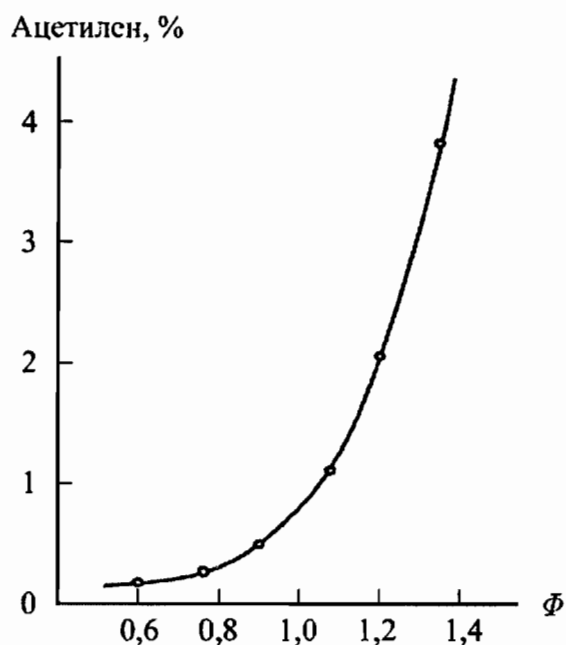


Рис. 18.4. Зависимость количества образующегося ацетилена в пламенах смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2$ от эквивалентного отношения Φ [Wagner, 1979]

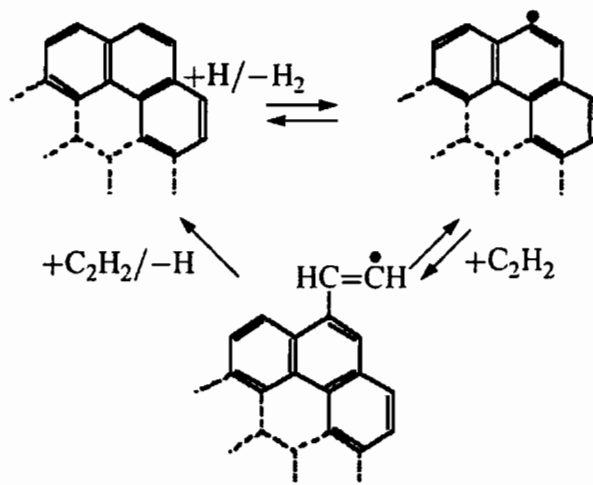


Рис. 18.5. Рост ароматических колец по механизму радикального присоединения молекул ацетилена к полициклическим ароматическим соединениям

свойствами (как, например, бензпирен). Они являются важными предвестниками образующихся частиц сажи (см. следующий параграф). Ацетилен, образующийся в больших количествах в условиях богатых смесей (рис. 18.4; см. также схему реакций на рис. 17.4), является наиболее важным предвестником ароматических полициклических соединений (ПАН's).

Образование ароматических полициклических соединений начинается с распада C_3H_4 или с реакции радикалов SH либо SH_2 с молекулами C_2H_2 с образованием C_3H_3 . Последние могут образовывать первое ароматическое кольцо (молекулу бензола — C_6H_6) после рекомбинации с образованием алифатической молекулы C_6H_6 и ее дальнейшей перестройки [Alkemade, Nomann, 1989; Stein et al., 1991; Melius et al., 1992]. Причина заключается в том, что конкурирующие реакции окисления C_3H_3 очень медленные.

В работе [Bittner, Howard, 1981] был предложен первый механизм элементарных реакций роста полициклических ароматических соединений из ацетилена в реакциях поверхностного роста. Процесс начинается с присоединения молекулы C_2H_2 к фенильным радикалам с образованием стирилового радикала. Присоединение второй молекулы C_2H_2 к стириловому радикалу приводит к замыканию ароматического кольца и к образованию молекулы нафталина. В работах [Frenklach, Wang, 1991; Bockhorn, Schäfer, 1994] были предложены похожие механизмы элементарных реакций роста полициклических ароматических соединений. Последующее присоединение молекул ацетилена (C_2H_2) к ароматическому кольцу приводит к дальнейшему росту молекулы

(см. ниже); кроме того, предполагается, что рост ароматических полициклических соединений частично обусловлен самими ароматическими структурами [McKinnon, 1989; Bohm et al., 1998]. Типичным явлением такого процесса конденсации является то обстоятельство, что чем больше элементарных стадий задействовано в процессе роста полициклических ароматических соединений, тем сильнее зависимость от величины эквивалентного отношения Φ .

Пример роста молекул полиароматических соединений по механизму периодического образования радикальных центров в результате взаимодействия с атомом водорода (H) и присоединения молекулы ацетилена показан на рис. 18.5 [Frenklach, Clary, 1983; Frenklach, Wang, 1991].

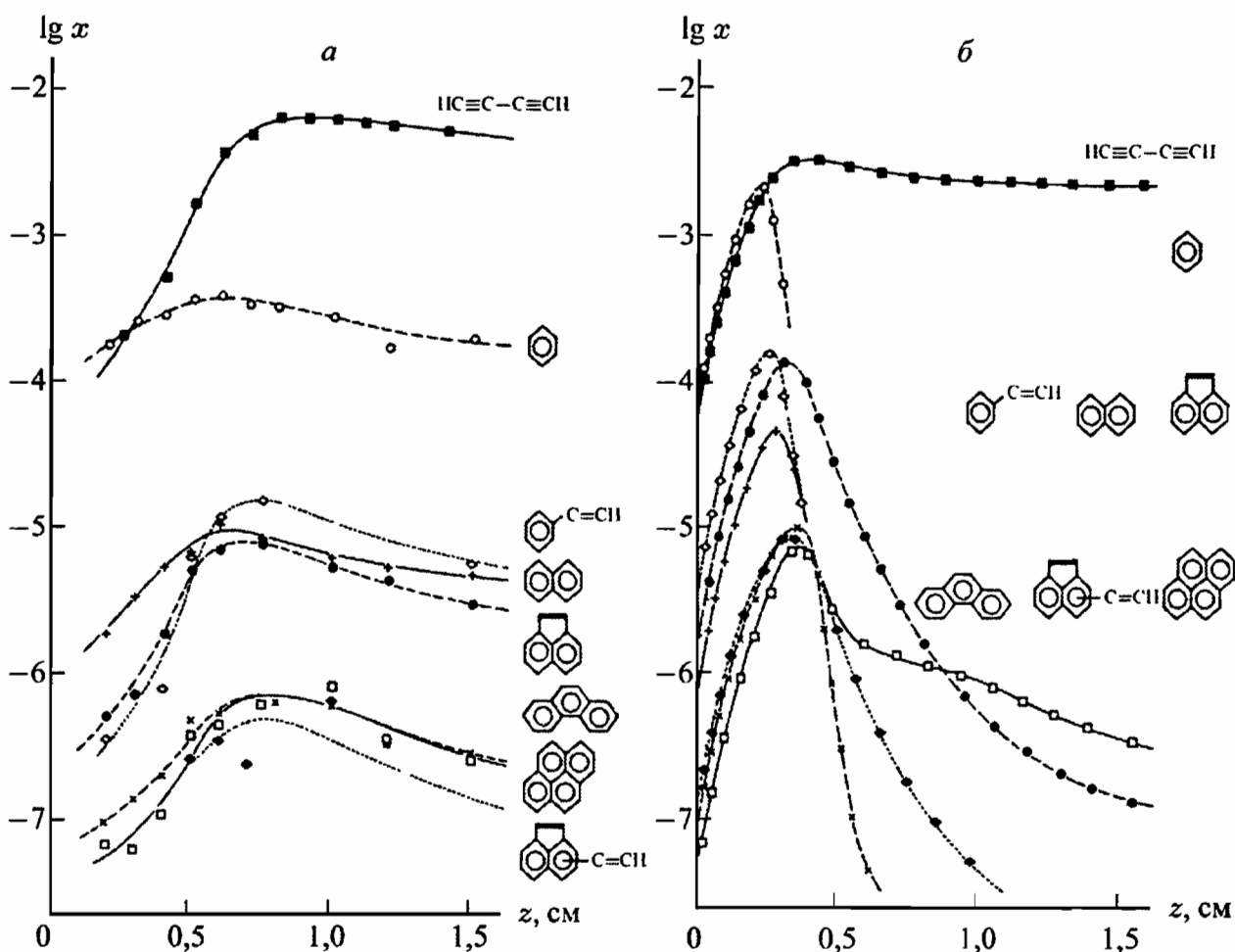


Рис. 18.6. Измеренные [Bockhorn et al., 1983] (а) и вычисленные [Frenklach, Warnatz, 1987] (б) профили полициклических ароматических соединений в ламинарном пламени предварительно перемешанной смеси ацетилен-кислород-аргон при низком давлении в условиях богатой смеси

Сравнение результатов экспериментов [Bockhorn et al., 1983] и расчетов [Frenklach, Warnatz, 1987] по образованию полициклических ароматических соединений приведено на рис. 18.6. Максимумы концентраций в расчетах воспроизводятся достаточно хорошо, но ско-

рость окисления полициклических ароматических соединений повышается.

Очевидно, что существующие модели образования полициклических ароматических соединений могут быть существенно улучшены.

18.3. Феноменологические подходы к процессу сажеобразованию

В настоящее время принято считать, что дальнейший рост полициклических ароматических соединений (см. § 18.2) приводит к образованию частиц сажи (см., например, [Wagner, 1979; Haynes, Wagner, 1981; Nomann, 1984; Vockhorn, 1994]). В этой концепции первой стадией является образование структур-предвестников частиц в результате конгломерации молекул [Vockhorn, 1994]. В результате такого процесса зарождения образуются частицы с молекулярной массой от 500 до 2000 а.е.м. Затем (рис. 18.7) частицы растут за счет поверхност-

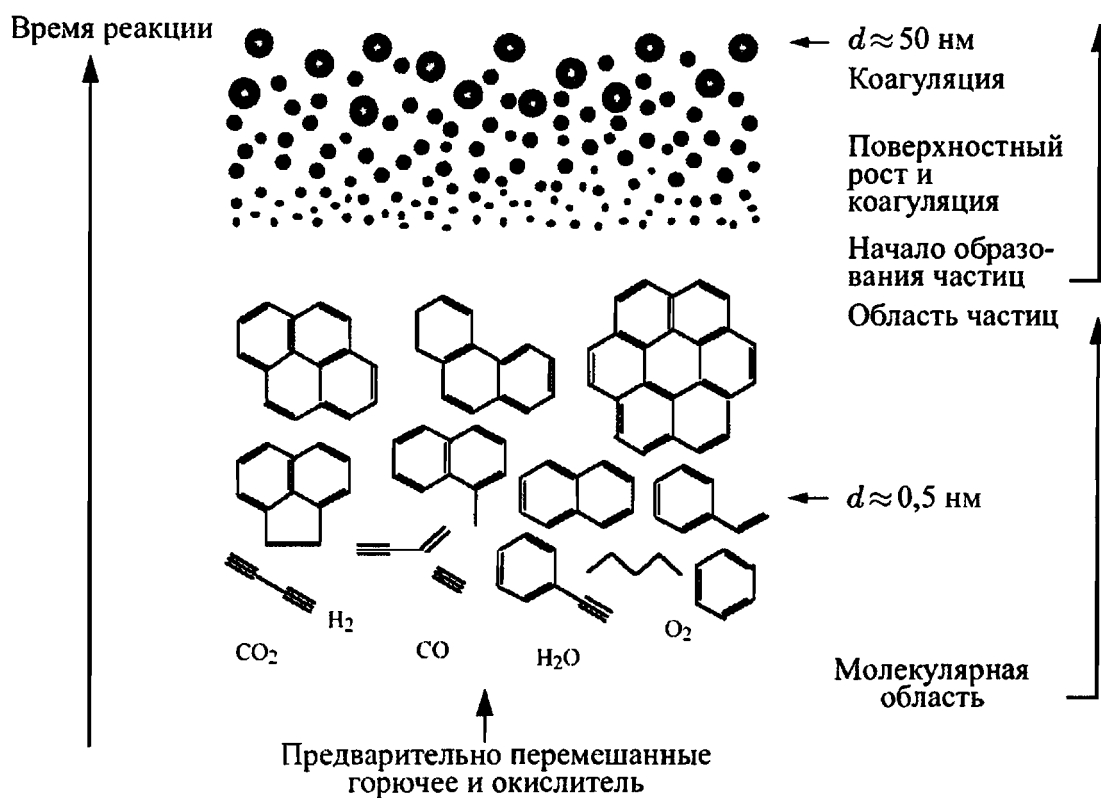
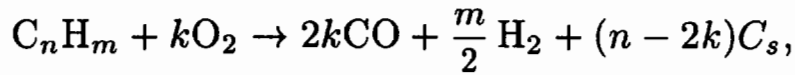


Рис. 18.7. Схематическое изображение процесса сажеобразования в гомогенных системах или в пламенах предварительно перемешанной смеси [Vockhorn, 1994]

ного роста в реакциях со многими молекулами ацетилена и коагуляции. Окисление частиц сажи имеет место главным образом в предварительно не перемешанных смесях после перемешивания смеси с кислородсодержащим газом.

Горение углеводородов в условиях богатых смесей (когда основными продуктами являются CO и H₂) может быть описано при помощи формальной реакции:



где C_s — твердый углерод. Если процесс сажеобразования определяется только термодинамикой, твердый углерод должен появляться при $n > 2k$ (или для отношения C/O больше, чем 1). Однако, как можно видеть из табл. 18.1, этого не происходит. Таким образом, следует признать, что процесс сажеобразования определяется кинетическими факторами.

Таблица 18.1

Измеренные пределы сажеобразования в единицах отношения C/O при температуре 1800 К [Haynes, Wagner, 1981]

Горючая система	Бунзеновская горелка	Реактор идеального перемешивания	Плоское пламя	
			1 бар	26 мбар
CH ₄ -O ₂	—	—	0,45	—
C ₂ H ₆ -воздух	0,48	—	0,47	—
C ₃ H ₈ -воздух	0,47	—	0,53	—
C ₂ H ₄ -воздух	0,61	0,70	0,60	—
C ₂ H ₄ -O ₂	—	—	0,71	—
C ₄ H ₈ -воздух	0,52	0,68	—	—
C ₂ H ₂ -воздух	0,83	—	—	—
C ₂ H ₂ O ₂ (T = 3000 К)	0,95	—	—	0,95
C ₆ H ₆ -воздух	0,57	0,57	0,65	—
C ₆ H ₆ -O ₂	—	—	—	0,74
C ₁₁ H ₁₀ -воздух	0,42	0,50	—	—

Обычно процесс сажеобразования описывается в терминах объемной доли частиц сажи (f_V), которая равна отношению объема частиц сажи к полному объему $V_{\text{пол}}$:

$$f_V = \frac{V_{\text{саж}}}{V_{\text{пол}}}, \quad (18.1)$$

и концентрации частиц сажи ($[n]_{\text{саж}}$), которая равна отношению числа частиц сажи ($n_{\text{саж}}$) к полному объему системы и связана с величиной концентрации частиц сажи, выраженной в молях ($c_{\text{саж}}$), очевидным соотношением:

$$[n]_{\text{саж}} = \frac{n_{\text{саж}}}{V_{\text{пол}}} = N_A \cdot c_{\text{саж}}, \quad (18.2)$$

где N_A — число Авогадро. Если предположить, что частицы сажи имеют монодисперсное распределение по размерам, диаметр частиц

сажи будет равен

$$d_{\text{саж}} = \sqrt[3]{\frac{6f_V}{\pi c_{\text{саж}} N_A}}. \quad (18.3)$$

В литературе можно обнаружить множество результатов измерений, как правило, двух параметров из тех, что были определены выше (объемной доли сажи, концентрации сажи и размеров частиц сажи). Однако проблема подобных измерений заключается в том, что они разрозненны, не связаны друг с другом и не ведут к систематическому пониманию процесса сажеобразования. В табл. 18.2 представлены результаты (неизбежно неполные) экспериментальных измерений, имеющиеся в литературе.

Т а б л и ц а 18.2

Эксперименты по измерению объемной доли, концентрации и размеров частиц сажи в различных реагирующих системах

Конфигурация системы	Смесь	Автор	Год
Гомогенная смесь (ударная труба)	CH ₄ /C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄ / /C ₃ H ₈ /C ₇ H ₁₆ -воздух	Kellerer et al.	1996
Ламинарное пламя:			
— предварительно перемешанной смеси;	CH ₄ -O ₂	d'Alessio et al.	1975
	C ₂ H ₄ -Ar-O ₂	Harris et al.	1986a, b, 1988
	C ₂ H ₄ -Ar-O ₂	Wieschnowski et al.	1988
	CH ₄ -O ₂	d'Anna et al.	1994
	C ₂ H ₂ -Ar-O ₂	Mauss et al.	1994a
— предварительно не перемешанной смеси с противотоком;	C ₂ H ₄ /C ₃ H ₈ -N ₂ -O ₂	Vandsburger et al.	1984
	C ₂ H ₂ -воздух	Mauss et al.	1994b
— предварительно не перемешанной смеси без противотока;	C ₂ H ₄ -воздух	Santoro et al.	1987
	C ₂ H ₄ -N ₂ -воздух	Moss et al.	1995
Турбулентное пламя:			
— предварительно не перемешанной смеси без противотока	Керосин-N ₂ -O ₂	Moss	1994
	C ₂ H ₂ -N ₂ -O ₂	Geitlinger et al.	1998

Общий результат всех перечисленных измерений заключается в том, что объемная доля сажи f_V увеличивается с ростом давления p , с увеличением отношения C/O, и что зависимость от температуры описывается колоколообразной кривой (рис. 18.8). Последнее обусловлено двумя обстоятельствами. Для процесса сажеобразования требуются радикалы-предвестники (такие как C₃H₃; см. § 18.2), и поэтому он не идет при низких температурах. Кроме того, пред-

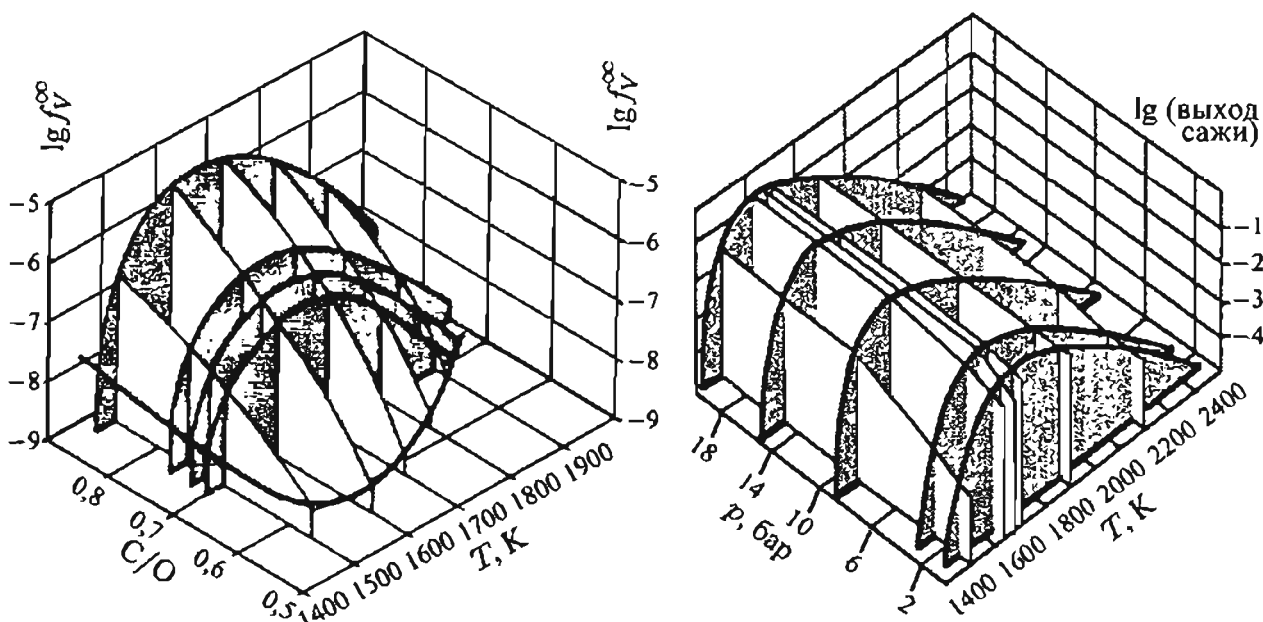


Рис. 18.8. Экспериментально измеренные зависимости конечной объемной доли сажи f_v^∞ и выхода сажи (доли атомов С в частицах сажи) от температуры, давления и отношения С/О [Bohm et al., 1989; Jander, 1995]

вестники сажи пиролизуются и окисляются при повышенных температурах, так что процесс сажеобразования ограничен температурным интервалом $1000 \div 2000$ К.

Образовываться могут самые разнообразные частицы сажи с различным содержанием атомов углерода и водорода (см., например, [Wagner, 1979; Nomann, 1984; Vockhorn, 1994]). Несмотря на их разнообразие, очень часто ансамбль частиц сажи можно охарактеризовать функцией распределения молярных масс образовавшихся частиц (обычно логарифмически нормальным распределением, см. рис. 18.16). Структуру частиц сажи довольно трудно охарактеризовать, поскольку отсутствует четкая граница переходов «газ–жидкость» и «жидкость–твердое тело». Вновь образующиеся частицы сажи, по видимому, состоят из полициклических структур с боковыми цепями; при этом молярное отношение Н/С приблизительно равно 1. «Старение», вызванное нагреванием, приводит к образованию соединений с более высоким содержанием атомов углерода, сходных с графитом. Физически частицы сажи выглядят как кластеры, состоящие из мелких почти сферических частиц (рис. 18.9). Диаметр таких сфериче-

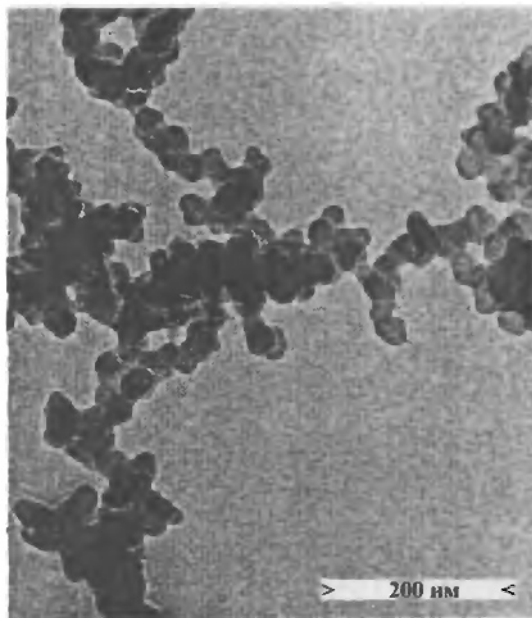


Рис. 18.9. Фотография частиц сажи, образовавшейся в пламени предварительно не перемешанной смеси [Dobbins, Subramaniasivam, 1994]

ских частиц обычно достигает величины $20 \div 50$ нм [Palmer, Cullis, 1965] в зависимости от конкретных условий, при которых происходит процесс горения.

Сажа используется во многих технологических процессах (часто при этом ее называют техническим углеродом), таких как изготовление краски для полиграфической печати или как наполнитель при производстве автомобильных покрышек (60 % массы резиновой покрышки приходится на технический углерод). В процессах горения сажа является нежелательным конечным продуктом. Повышенные температуры и давления (например, в дизельных двигателях) приводят к повышенному образованию частиц сажи, которые могут обладать канцерогенными свойствами сами по себе или адсорбировать другие канцерогенные полициклические ароматические углеводороды. Однако сажа — весьма желанный промежуточный продукт в печах и топочных камерах, поскольку она вносит очень большой вклад в перенос тепла за счет излучения. В этом случае стратегия заключается в том, чтобы сажа в пламени образовалась как можно раньше, успела бы излучить энергию и затем окислиться до того, как покинуть печь или топку. Если саже дать возможность излучать слишком долго, ее частицы станут слишком холодными ($T < 1500$ К) для того чтобы быстро окислиться, и появятся в отработанных газах. (Именно это переохлаждение частиц сажи ответственно за коптящее пламя керосиновых ламп, если фитиль выдвинут слишком высоко).

18.4. Численное моделирование процесса сажеобразования

Начальные стадии процесса сажеобразования. Первичной стадией процесса сажеобразования является образование структур-предвестников при коагуляции молекул полициклических ароматических соединений [Voskhogn, 1994] или в процессе роста и превращения молекул полициклических ароматических соединений в трехмерные структуры путем встраивания в их структуры пятичленных колец, как это происходит в молекуле фуллерена (C_{60}) [Zhang et al., 1986]. Измерения скорости появления частиц-зародышей сажи и времен индукции этого процесса τ (рис. 18.10) можно найти в литературе (см., например, [Harris et al., 1986a; Mauss et al., 1994a]). По-видимому, образование зародышей частиц сажи происходит в области молекулярных масс порядка 500 а.е.м. [Pfefferle et al., 1994], $300 \div 700$ а.е.м. [Frenklach, Ebert, 1988], 1600 а.е.м. [Miller, 1990] и 2000 а.е.м. [Loffler et al., 1994; d'Anna et al., 1994], когда молекулы достаточно крупные, чтобы быть притянутыми ван-дер-ваальсовыми силами. Теоретическое рассмотрение [Reh, 1991] приводит к величине глубины потенциальной ямы ван-дер-ваальсовских сил порядка 6 кДж/моль в пересчете на один

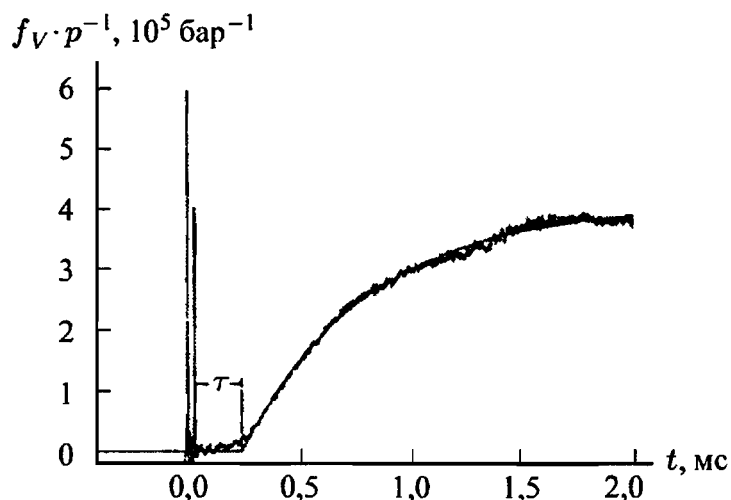


Рис. 18.10. Экспериментально измеренное увеличение объемной доли сажи (приведенной) в процессе поверхностного роста; смесь C_3H_8 в аргоне, $\Phi = 5$, $p = 60$ бар, $T = 1940$ К [Kellerer et al., 1996]

атом углерода. В соответствии с этим коагуляция с возникновением связи, отвечающей величине химической связи, будет начинаться для молекул с массой $300 \div 500$ а.е.м.

Поверхностный рост частиц сажи. Подавляющая часть массы частиц сажи ($> 95\%$) образуется за счет поверхностного роста, а не за счет процесса образования зародышей (см., например, [Harris et al., 1986a; Mauss et al., 1994a]).

Обычно предполагают, что процесс роста частиц сажи подобен процессу образования молекул полициклических ароматических соединений, т.е. происходит за счет присоединения молекул ацетилена и, возможно, других ароматических соединений. Проблема заключается в том, что поверхностный рост не является газофазным процессом с участием малых молекул, а представляет собой гетерогенный процесс (см. § 6.7), в котором также необходимо рассматривать процессы адсорбции и десорбции на поверхности частиц.

Из-за недостатка точной информации в литературе используются феноменологические подходы. Рост массы сажи в пламенах предварительно перемешанной смеси обычно происходит до определенной асимптотической величины, даже если в смеси присутствуют молекулы C_2H_2 , а температура достаточно высока в области, где не происходит роста массы сажи. Этот процесс можно описать дифференциальным уравнением первого порядка [Wagner, 1981]:

$$\frac{df_V}{dt} = k_{sg}(f_V^\infty - f_V), \quad (18.4)$$

где k_{sg} — наблюдаемая константа скорости поверхностного роста частиц сажи, f_V^∞ — подгоночный параметр, который представляет собой максимальное значение объемной доли сажи. Температурные зависимости обоих этих параметров (k_{sg} и f_V^∞) были определены эмпирически. Константа скорости k_{sg} хорошо описывается аррениусовской

зависимостью с энергией активации, равной 180 кДж/моль, и предэкспоненциальным множителем, равным $\sim 1,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [Baumgärtner et al., 1985]. Максимальное значение объемной доли сажи (f_V^∞) имеет максимум при температуре около 1600 К [Böhm et al., 1989].

Однако указанные параметры, отражающие скорость роста частиц сажи, являются эмпирическими и не могут предсказать рост массы сажи при условиях, отличных от экспериментально исследованных, а простая структура этих параметров не проясняет лежащий в основе механизм сажеобразования. Поверхностный рост частиц сажи за счет присоединения молекул ацетилена мог бы быть описан достаточно простым соотношением (если не учитывать детали гетерогенного характера такого процесса; см. § 6.7) [Dasch, 1985; Harris, Weiner, 1990]:

$$\frac{df_V}{dt} = k_{C_2H_2} p_{C_2H_2} S, \quad (18.5)$$

где S — удельная площадь поверхности частиц сажи ($\text{м}^2/\text{м}^3$), $p_{C_2H_2}$ — парциальное давление ацетилена в газовой фазе. Если предположить, что параметры в зоне пламени, где образуется сажа, постоянны ($p_{C_2H_2} = \text{const}$, $S = \text{const}$), сравнение уравнения (18.4), предсказывающего экспоненциальный рост до значения f_V^∞ (рис. 18.10), и уравнения (18.5) показывает, что величина $k_{C_2H_2}$ должна экспоненциально уменьшаться по закону $k_{C_2H_2} = k_{(t=0)} \exp(-\delta t)$, где $k_{(t=0)}$ — константа скорости поверхностного роста в начале зоны сажеобразования, δ — характерное время «деактивации» поверхности частиц сажи.

В литературе были даны различные интерпретации процесса деактивации [Woods, Haynes, 1994], но действительно убедительного физического объяснения пока что нет, а оно просто необходимо.



Рис. 18.11. Простая модель коагуляции частиц сажи [Ishiguro et al., 1997]

Коагуляция частиц сажи. Коагуляция имеет место только для относительно мелких частиц, которые обладают высокими скоростями роста (вплоть до диаметра ~ 10 нм в пламенах предварительно перемешанной смеси низкого давления; [Nomann, 1967; Howard et al., 1973].

По-видимому, процесс коагуляции заключается в столкновении двух частиц, которые затем «слипаются» друг с другом с образованием общей внешней оболочки, возникающей за счет реакций, аналогичных реакциям поверхностного роста (на рис. 18.11 этот процесс может быть идентифицирован дважды). Естественно, коагуляция является столкновительным процессом, скорость которого можно рассчитать без особых трудностей [Smoluchowski, 1917]. Такие расчеты выполнены в рамках следующих предположений:

1) частицы сажи малы по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа; 2) каждое столкновение двух частиц приводит к их коагуляции; 3) все частицы имеют сферическую форму. Первое предположение справедливо для мелких частиц или для низких плотностей, когда диаметр частиц много меньше, чем средняя длина свободного пробега молекул. Это условие выполняется для пламен низкого давления [Homann, 1967; Howard et al., 1973], но может нарушаться при высоких давлениях [Kellerer et al., 1996]. По-видимому, второе и третье предположения достаточно хорошо выполняются для процесса коагуляции частиц сажи [Homann, 1967; Wersborg et al., 1973; Delfau et al., 1979]. Аналогичная проблема коагуляции для режима сплошной среды обладает таким же порядком сложности и описана в работе [Friedlander, 1977].

В работе [Graham, 1976] при исследовании коагуляции частиц сажи при пиролизе в ударных волнах смесей углеводородов с аргоном было показано, что в контексте предположений, сделанных выше, скорость коагуляции (записанная как скорость уменьшения концентрации частиц сажи $[n]$) выражается соотношением

$$-\frac{d[n]}{dt} = \frac{5}{6} k_{\text{теор}} f_V^{1/6} [n]^{11/6},$$

где

$$k_{\text{теор}} = \frac{5}{12} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\frac{6k_B T}{\rho_{\text{саж}}} \right)^{1/2} G\alpha.$$

Здесь f_V — объемная доля сажи; k_B — постоянная Больцмана; ρ — плотность частиц сажи; α — множитель, учитывающий полидисперсный характер рассматриваемой системы; G — множитель, учитывающий увеличение сечения столкновений по сравнению с сечением столкновений твердых сфер за счет электрических и дисперсионных сил. Было показано, что для сферических частиц $G \sim 2$, а для автомоделного распределения частиц по размерам $\alpha = 6,55$.

Для постоянной величины объемной доли сажи f_V (когда только коагуляция обеспечивает рост частиц) средний объем частицы $\bar{V} = f_V/[n]$ определяется соотношением

$$\frac{d\bar{V}}{dt} = \frac{6}{5} k_{\text{теор}} f_V \bar{V}^{-1/6}, \quad \text{или} \quad \bar{V}^{-5/6} - \bar{V}_0^{-5/6} = k_{\text{теор}} f_V t.$$

Экспериментальная проверка этого соотношения показана на рис. 18.12; она подтверждает теоретические подходы к процессу коагуляции, описанные выше.

Окисление сажи. Частицы сажи могут окисляться в реакциях с атомами кислорода O, радикалами OH и молекулами кислорода O₂. В принципе, эти поверхностные реакции должны рассматриваться в рамках формализма процесса каталитического горения, описанного в § 6.7. Однако из-за отсутствия кинетических данных и острой

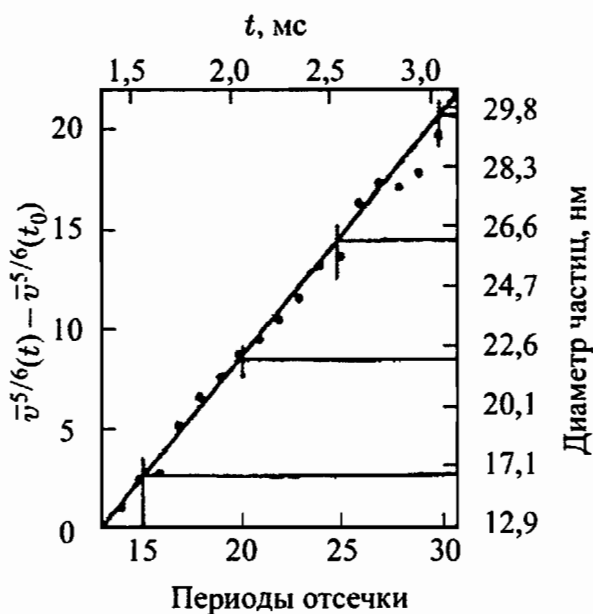


Рис. 18.12. Изменение со временем среднего объема частиц сажи, образующихся при пиролизе смеси этилбензола в аргоне в ударных волнах при температуре 1750 К [Graham et al., 1975 a, b]

необходимости в упрощении моделей часто используют одностадийный подход, предполагая, что закон для скорости образования СО может быть записан как

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \gamma_i Z_i a_s; \quad i = \text{O}, \text{OH}, \text{O}_2,$$

где γ_i — вероятность реакции, когда молекула i сталкивается с поверхностью частицы сажи; Z_i — число столкновений молекул сорта i в единицу времени с единичной поверхностью (§ 6.7); a_s — площадь поверхности сажи в единице объема.

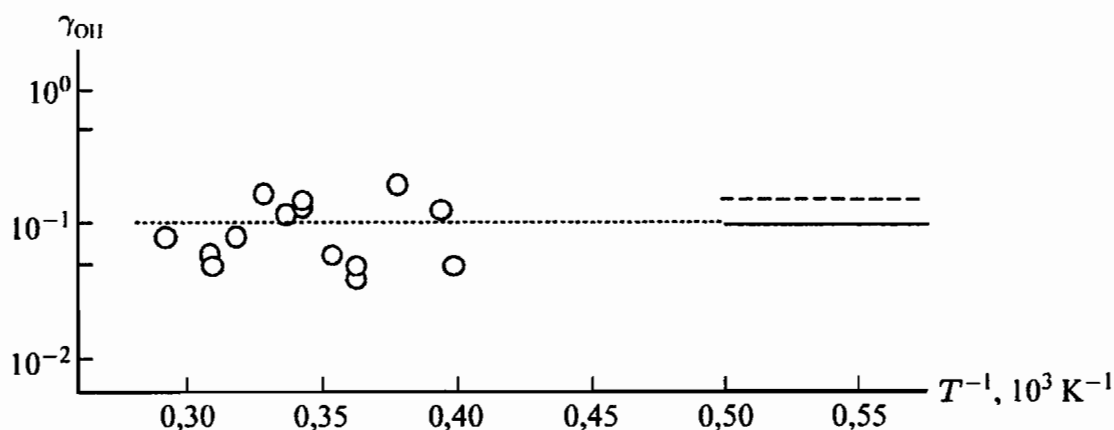


Рис. 18.13. Температурная зависимость вероятности реакции γ при столкновении радикала OH с поверхностью сажи: кружки — [von Gerstum, Roth, 1992]; сплошная линия — [Fenimore, Jones, 1967; Garo et al., 1990]; пунктирная линия (крупный пунктир) — [Neoh et al., 1974]; пунктирная линия (мелкий пунктир) — среднее значение

Из-за низкой концентрации атомов кислорода в пламенах, образующих сажу ($[\text{O}] = 0,01[\text{OH}]$; [El-Gamal, 1995]), и благодаря ограни-

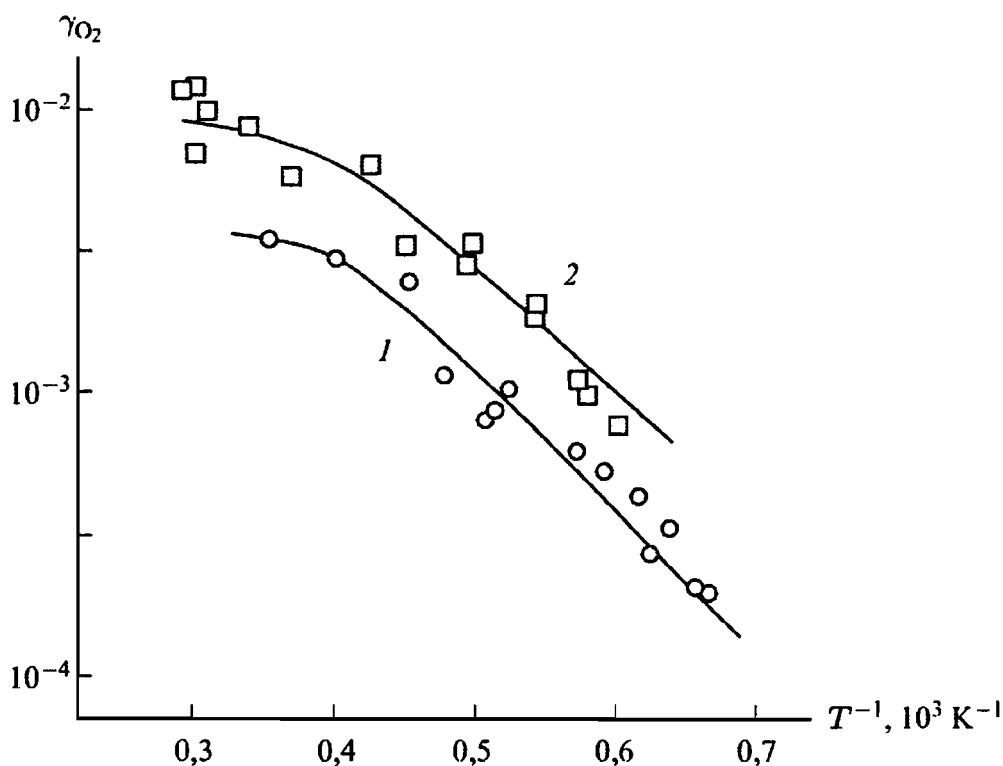


Рис. 18.14. Температурная зависимость вероятности реакции γ в расчете на одно столкновение молекулы O_2 с поверхностью частицы сажи при разных давлениях: 1 — $p = 0,5$ бар; 2 — $0,2$ бар [Roth et al., 1990; von Gersum, Roth, 1992]

ченной вероятности реакции атомов кислорода на поверхности частиц сажи ($\gamma_O \sim 0,5$) при температурах пламен (см. [von Gersum, Roth, 1992; Roth, von Gersum, 1993]) частицы сажи первоначально окисляются главным образом в реакциях с OH и O_2 ; вероятности реакций представлены на рисунках 18.13 и 18.14.

Агломерация частиц сажи. Агломерация частиц сажи происходит на поздних стадиях процесса сажеобразования, когда из-за отсутствия поверхностного роста коагуляция уже невозможна (см. рис. 18.11). Как следствие образуются открытые структурированные агрегаты (см. рис. 18.9), содержащие $30 \div 1800$ первичных сферических частиц, которые можно охарактеризовать логарифмически нормальным распределением частиц по размерам [Köylü, Faeth, 1992]. Можно получить соотношение, связывающее число первичных частиц N и максимальную длину агрегатов L , в виде $N = k_f \left(\frac{L}{3d_p} \right)^{D_f}$, где k_f — постоянный показатель фрактальности, d_p — диаметр первичных частиц, D_f — фрактальная размерность (ее величина равна приблизительно 1,8) [Köylü et al., 1995].

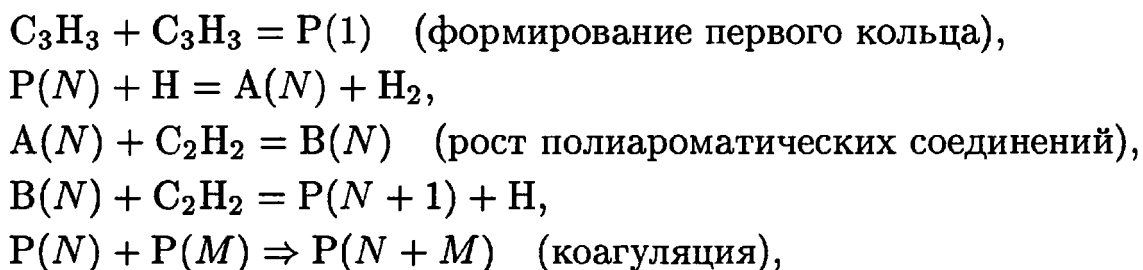
Детальное численное моделирование процесса сажеобразования и окисления сажи. Метод дискретизации является одним из способов описания образования очень крупных частиц (например, полимерных цепей) не при помощи рассмотрения огромного числа индивидуаль-

ных частиц в поистине необъятном кинетическом механизме реакций, а с использованием формализма функции распределения степени полимеризации и повторяющихся циклов реакций роста частицы. Дискретный метод Галеркина [Deuffhard, Wulkow, 1989; Askermann, Wulkow, 1990] предоставляет элегантный способ преодоления недостатков, свойственных методу моментов [Frenklach, 1985]. Дискретный метод Галеркина основан на том, что функцию распределения частиц по размерам можно представить в виде

$$P_s^\infty(t) = \Psi(s; \rho) \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t; \rho) l_k(s; \rho),$$

где $\Psi(s; \rho)$ — весовая функция ($\Psi(s, \rho) = (1 - \rho)\rho^{s-1}$, где $0 < \rho < 1$, $s = 1, 2, 3, \dots$; т.е. распределение Шульца–Флори); $l_k(s; \rho)$ — ортогональные полиномы, ассоциированные с весовыми функциями (ортогональные полиномы Лагерра); $a_k(t; \rho)$ — коэффициенты, зависящие от времени (они получаются из теории преобразований ортогональных полиномов); ρ — параметр оптимизации представления. Для практических приложений достаточно просуммировать конечное число членов разложения. Численная реализация дискретного метода Галеркина основана на предварительной обработке усеченной функции распределения частиц по размерам — $P_{s,\rho}^{(n)}(t)$. Ее дифференцируют по времени и подставляют в уравнения химических реакций. Эта процедура приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для коэффициентов $a_k(t; \rho)$ и параметра ρ распределения Шульца–Флори.

В качестве теста с помощью дискретного метода Галеркина были рассчитаны выходы сажи в гомогенных системах для различных начальных температур (они сравнивались с результатами измерений [Frenklach et al., 1984]). Механизм реакций в газовой фазе аналогичен механизму, представленному в табл. 6.1. Реакция циклизации с образованием первого бензольного кольца P(1) является реакцией присоединения двух частиц C_3H_3 [Alkemade, Nomann, 1989; Miller, Melius, 1991]. Константы скорости, используемые в схеме дискретного метода Галеркина:



где $P(N)$ — стабильная молекула полиароматического углеводорода, $A(N)$ и $B(N)$ — промежуточные компоненты в процессе образования нового ароматического кольца, точно такие же, как предложенные

в работе [Frenklach et al., 1985, 1986]; константа скорости коагуляции $k = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

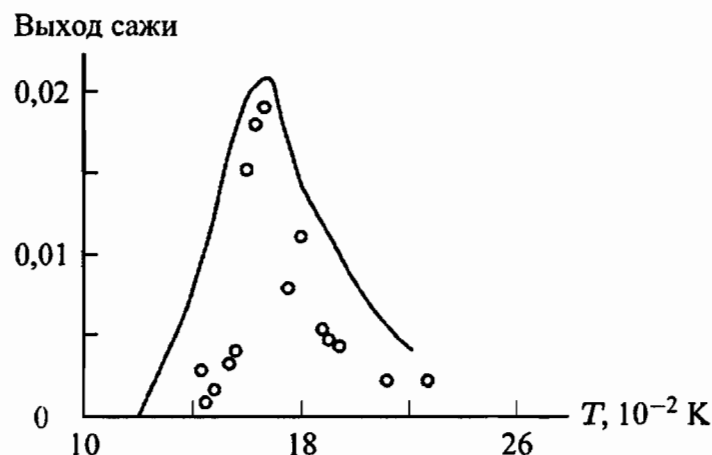


Рис. 18.15. Выход сажи в пространственно гомогенной смеси $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ для отношения C/O , равного 3,1, и для $p = 1$ бар как функция температуры; точки — измерения (некалиброванные) [Frenklach et al., 1984]; сплошная линия — результаты вычислений [El-Gamal, 1995]

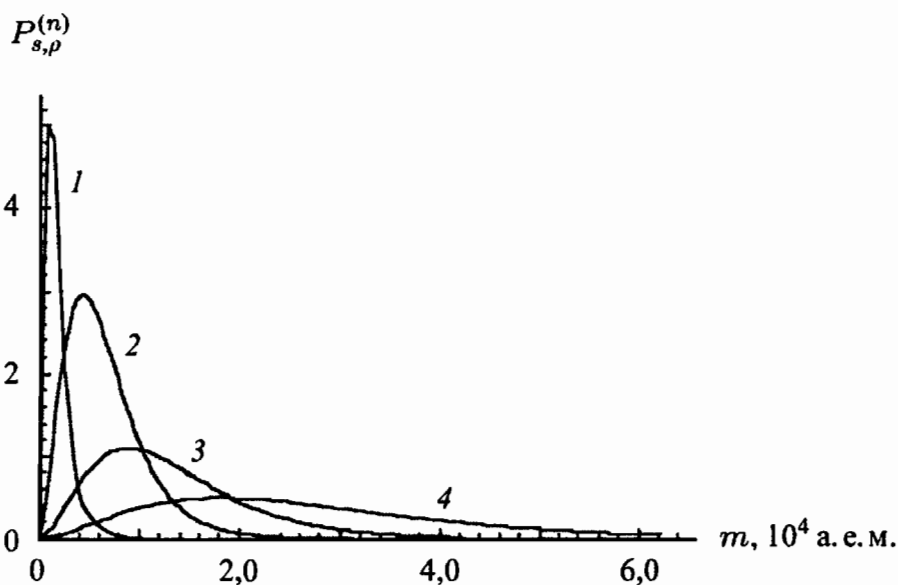


Рис. 18.16. Рассчитанные функции распределения по размерам полиароматических углеводородов для $t = 7,5$ мс (1), 10 мс (2), 30 мс (3) и 60 мс (4) (что соответствует разной высоте над срезом горелки) для плоского пламени богатой предварительно перемешанной смеси $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ при $p = 120$ мбар

Сравнение результатов расчетов с результатами соответствующих экспериментов приведено на рис. 18.15. Необходимо отметить, что в этом простом примере процесс зародышеобразования описывается некорректно (см. параграф, посвященный зародышеобразованию). Кроме того, в гомогенных системах окислением сажи можно пренебречь. Аналогичные результаты могут быть получены и для условий пламени предварительно перемешанной смеси (рис. 18.16; см. также [El-Gamal, Warnatz, 1995]).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Abdel-Gayed R.G., Bradley D., Hamid N.M., Lawes M.* Lewis number effects on turbulent burning velocity // 20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984. P. 505.
2. *Ackermann J., Wulkow M.* MACRON — A program package for macromolecular kinetics // Konrad-Zuse-Zentrum Berlin, Preprint SC-90-14, 1990.
3. *Alkemade V., Homann K.H.* Formation of C₆H₆ isomers by recombination of propynyl in the system sodium vapour/propynylhalide // Z. Phys. Chem. NF 161:19, 1989.
4. *Amsden A.A., O'Rourke P.J., Butler T.D.* // KIVA II: A computer program for chemically reactive flows with sprays. LA-11560-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1989.
5. *Aouina Y.* Modellierung der Tropfenverbrennung unter Einbeziehung detaillierter Reaktionsmechanismen / Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
6. *Aris R.* Vectors, tensors, and the basic equations of fluid mechanics. Prentice Hall, N.Y., 1962.
7. *Arnold A., Becker H., Hemberger R., Hentschel W., Ketterle W., Köllner M., Meienburg W., Monkhouse P., Neckel H., Schafer M., Schindler K.P., Sick V., Suntz R., Wolfram J.* Laser in situ monitoring of combustion processes // Appl. Optics 29:4860, 1990a.
8. *Arnold A., Hemberger R., Herden R., Ketterle W., Wolfram J.* Laser stimulation and observation of ignition processes in CH₃OH-O₂-mixtures // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990b. P. 1783.
9. *Arrhenius S.* Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // Z. Phys. Chem. 4:226, 1889.
10. *Ashurst W.T.* Modeling turbulent flame propagation // 25th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1995. P. 1075.
11. *Atkins P.W.* Physical chemistry, 5th ed. Freeman, N.Y., 1996.
12. *Babcock., Wilcox.* (eds). Steam — Its generation and use. Babcock and Wilcox, Barberton, 1972.
13. *Bachalo W.* A review of laser scattering in spray // 25th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1995. P. 333.
14. *Bamford C.H., Tipper C.F.H.* (eds). Comprehensive chemical kinetics, Vol. 17: Gas phase combustion. Elsevier, Amsterdam/Oxford/N.Y., 1977.
15. *Bar M., Nettesheim S., Totermund H.H., Eiswirth M., Ertl G.* Transition between fronts and spiral waves in a bistable surface reaction // Phys. Rev. Lett. 74:1246, 1995.
16. *Barlow R.* Private communication. Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, Livermore, 1998.

17. *Bartok W., Engleman V.S., Goldstein R., del Valle E.G.* Basic kinetic studies and modeling of nitrogen oxide formation in combustion processes // *AICHE Symp. Ser.* 68(126):30, 1972.
18. *Bäuerle B., Hoffmann F., Behrendt F., Warnatz J.* Detection of hot spots in the end gas of an IC engine using two-dimensional LIF of formaldehyde // *25th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1995.* P. 135.
19. *Baulch D.L., Cox A.M., Just T., Kerr J.A., Pilling M., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* Compilation of rate data on C₁/C₂ Species Oxidation // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21:3, 1991.
20. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox A.M., Frank P., Hayman G., Just T., Kerr J.A., Murrels T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* Compilation of rate data for combustion modelling Supplement I // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23:847, 1994.
21. *Baumgartner L., Hess D., Jander H., Wagner H.G.* Rate of soot growth in atmospheric premixed laminar flames // *20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1985.* P. 959.
22. *Bazil R., Stepowski.* Measurement of vaporized and liquid fuel concentration fields in a burning spray jet of acetone using planar laser induced fluorescence // *Exp. Fluids* 20:1, 1995.
23. *Becker H., Monkhouse P.B., Wolfrum J., Cant R.S., Bray K.N.C., Maly R., Pfister W., Stahl G., Warnatz J.* Investigation of extinction in unsteady flames in turbulent combustion by 2D-LIF of OH radicals and flamelet analysis // *23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1991.* P. 817.
24. *Beebe K.W., Cutrone M.B., Matthews R., Dalla Betta R.A., Schlatter J.C., Furuse Y., Tsuchiya T.* Design and test of a catalytic combustor for a heavy duty industrial gas turbine // *ASME paper no 95-GT-137, 1995.*
25. *Behrendt.F., Bockhorn.H, Rogg.B, Warnatz.J* Modelling of turbulent diffusion flames with detailed chemistry // *B: Warnatz J., Jäger W. (eds.). Complex chemical reaction systems: Mathematical modelling and simulation, Springer, Heidelberg, 1987.* P. 376.
26. *Behrendt F., Goyal G., Maas U., Warnatz J.* Numerical study of 2-dimensional effects associated with laser-induced ignition in hydrogen-oxygen mixtures // *24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992.* P. 83.
27. *Behrendt F., Deutschmann O., Maas U., Warnatz J.* Simulation and sensitivity analysis of the heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil // *J. Vac. Sci. Technol.* A13:1373, 1995.
28. *Behrendt F., Deutschmann O., Schmidt R., Warnatz J.* Simulation and sensitivity analysis of the heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil // *B: Warren B.K., Oyama S.T. (eds). Heterogeneous hydrocarbon oxidation, ACS symposium series 638, 1996.* P. 48.
29. *Bergner P., Eberius H., Just T., Pokorný H.* Untersuchung zur Kohlenwasserstoff-Emission eingeschlossener Flammen im Hinblick auf die motorische Verbrennung // *VDI-Berichte* 498:233, 1983.
30. *Bertagnolli K.E., Lucht R.P.* Temperature profile measurements in stagnation-flow diamond-forming flames using hydrogen CARS spectroscopy // *26th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996.* P. 1825.
31. *Bilger R.W.* The structure of diffusion flames // *Comb. Sci. Technol.* 13:155, 1976.
32. *Bilger R.W.* Turbulent flows with nonpremixed reactants // *B: Libby P.A., Williams F.A. (eds). Turbulent reactive flows. Springer, N.Y., 1980.*

33. *Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.* Transport phenomena // J. Wiley & Sons, N.Y., 1960.
34. *Bish E.S., Dahm W.J.A.* Strained dissipation and reaction layer analysis of nonequilibrium chemistry in turbulent reacting flows // Comb. Flame. 100:457, 1995.
35. *Bittner J.D., Howard J.B.* Pre-particle chemistry in soot formation // B: *Siegla D.C., Smith G.W.* (eds). Particulate carbon formation during combustion. Plenum Press, N.Y., 1981.
36. *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
37. *Bockhorn H., Schafer T.* Growth of soot particles in premixed flames by surface reactions // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
38. *Bockhorn H., Petting F., Wenz H.W.* Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 87:1067, 1983.
39. *Bockhorn H., Chevalier C., Warnatz J., Weyrauch V.* Bildung von promptem NO in Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen. 6. TECFLAM-Seminar, TECFLAM, DLR Stuttgart, 1990.
40. *Bockhorn H., Chevalier C., Warnatz J., Weyrauch V.* Experimental Investigation and modeling of prompt NO formation in hydrocarbon flames // B: *Santoro R.J., Felske J.D.* (eds). HTD-Vol. 166, Heat transfer in fire and combustion systems, Book No G00629-1991, 1991.
41. *Boddington T., Gray P., Kordylewski W., Scott S.K.* Thermal explosions with extensive reactant consumption: A new criterion for criticality // Proc. R. Soc. London, Ser. A, 390 (1798): 13, 1983.
42. *Bodenstein M., Lind S.C.* Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen // Z. Phys. Chem. 57:168, 1906.
43. *Böhm H., Hesse D., Jander H., Lüers B., Pietscher J., Wagner H.G., Weiss M.* The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P. 403.
44. *Böhm H., Jander H., Tanke D.* PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
45. *Bond G.C.* Heterogeneous catalysis: Principles and applications, 2nd ed. Oxford Press, Oxford, 1990.
46. *Borghi R. B: Bruno C., Casci C.* (eds). Recent advances in aeronautical science. Pergamon, London, 1984.
47. *Boudart M., Djega-Mariadassou G.* Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. Princeton University Press, Princeton, 1984.
48. *Bowman C.T.* Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1993. P. 859.
49. *Braack M.* An adaptive finite element method for reactive-flow problems / Dissertation, Universität Heidelberg, 1998.
50. *Bradley D.* How fast can we burn? // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1993. P. 247.
51. *Braun M.* Differentialgleichungen und ihre Anwendungen. Springer, Berlin/Heidelberg/N.Y./London/Paris/Tokyo, 1988. P. 521.

52. *Bray K.N.C.* Turbulent flows with premixed reactants // В: *Libby P.A., Williams F.A.* (eds). Turbulent reacting flows. Springer, N.Y., 1980.
53. *Bray K.N.C., Libby P.A.* Interaction effects in turbulent premixed flames // *Phys. Fluids* 19: 1687, 1976.
54. *Bray K.N.C., Moss J.B.* A unified statistical model of the premixed turbulent flame // *Acta Astron* 4:291, 1977.
55. *Brena de la Rosa A., Sankar S.V., Wang G., Balchalo W.D.* Particle diagnostics and turbulence measurements in a confined isothermal liquid spray // ASME paper no 92-GT-113, 1992.
56. *Brown G.M., Kent J.C.* В: *Yang W.C.* (ed). Flow visualization III. Hemisphere, London, 1985. P. 118.
57. *Buch K.A., Dahm W.J.A.* Fine scale structure of conserved scalar mixing in turbulent flows Part I: $Sc \gg 1$ // *J. Fluid Mech.* 317:21, 1996.
58. *Buch K.A., Dahm W.J.A.* Fine scale structure of conserved scalar mixing in turbulent flows Part II: $Sc \approx 1$ // *J. Fluid Mech.* 364:1, 1998a.
59. *Buch K.A., Dahm W.J.A.* Fine scale structure of conserved scalar mixing in turbulent flows Part III: Equilibrium structure of reacting flows // *J. Fluid Mech.*, 1998b, in review.
60. *Burcat A.* Thermochemical data for combustion // В: *Gardiner W.C.* (ed). Combustion chemistry. Springer, N.Y., 1984.
61. *Burke S.P., Schumann T.E.W.* Diffusion flames // *Ind. Eng. Chem.* 20:998, 1928.
62. *Candel S., Veynante D., Lacas F., Darabiha N.* Current progress and future trends in turbulent combustion // *Combust. Sci. Technol.* 98:245, 1994.
63. *Chen J.Y., Kollmann W., Dibble R.W.* PDF modeling of turbulent nonpremixed methane jet flames // *Comb. Sci. Technol.* 64:315, 1989.
64. *Chevalier C., Louessard P., Müller U.C., Warnatz J.* A detailed low-temperature reaction mechanism of n-heptane auto-ignition // *Proc. 2nd Int. Symp. on diagnostics and modeling of combustion in reciprocating Engines.* The Japanese Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1990a. P. 93.
65. *Chevalier C., Warnatz J., Melenk H.* Automatic generation of reaction mechanisms for description of oxidation of higher hydrocarbons // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 94:1362, 1990b.
66. *Chiu H.H., Kirn H.Y., Croke E.J.* Internal group combustion of liquid droplets // 19th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1982. P. 971.
67. *Cho S.Y., Yetter R.A., Dryer F.L.* A computer model for one-dimensional mass and energy transport in and around chemically reacting particles, including complex gas-phase chemistry, multicomponent molecular diffusion, surface evaporation, and heterogeneous reaction // *J. Comp. Phys.* 102:160, 1992.
68. *Christensen M., Johansson B., Ammneus P., Mauss F.* Supercharged homogeneous charge compression ignition // SAE paper 980787, 1998.
69. *Christmann K.* Introduction to surface physical chemistry. Springer, Berlin/Heidelberg, 1991.
70. *Chue R.S., Lee J.H.S., Scarinci T., Papyrin A., Knystautas R.* Transition from fast deflagration to detonation under the influence of wall obstacles // В: *Kuhl A.L., Leyer J.C., Borisov A.A., Sirignano W.A.* (eds). Dynamic aspects of detonation and explosion phenomena. Progress in Astronautics and Aeronautics 153:270, 1993.

71. *Clift R., Grace J.R., Weber M.E.* Bubbles, drops, and particles. Academic Press, N.Y., 1978.
72. *Coltrin M.E., Kee R.J., Rupley F.M.* Surface Chemkin: A general formalism and software for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a gas-surface interface // *Intl. J. Chem. Kin.* 23:1111, 1993.
73. *Correa S.M.* A review of NO_x formation under gas-turbine combustion conditions // *Comb. Sci. Technol.* 87:329, 1992.
74. *Curtiss C.F., Hirschfelder J.O.* Transport properties of multicomponent gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 17:550, 1959.
75. *Dahm W.J.A., Bish E.S.* High resolution measurements of molecular transport and reaction processes in turbulent combustion // B: *Takeno T.* (ed). Turbulence and molecular processes in combustion. Elsevier, N.Y., 1993. P. 287.
76. *Dahm W.J.A., Tryggvason G., Zhuang M.M.* Integral method solution of time-dependent strained diffusion-reaction equations with multi-step kinetics, to appear in *SI AM Journal of Applied Mathematics*, 1995.
77. *Dalla Betta R.A., Schlatter J.C., Nickolas S.G., Cutrone M.B., Beebe K.W., Furuse Y., Tsuchiya T.* Development of a catalytic combustor for a heavy duty utility gas turbine // ASME paper no 96-GT-485, 1996.
78. *Damköhler G.* Der Einfluss der Turbulenz auf die Flammgeschwindigkeit in Gasmischen // *Z. Elektrochem* 46:601, 1940.
79. *D'Alessio A., Lorenzo A., Sarofim A.F., Beretta F., Masi S., Venitazzi C.* Soot formation in methane-oxygen flames // 15th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1975. P. 1427.
80. *D'Anna A., D'Alessio A., Minutolo P.* Spectroscopic and chemical characterization of soot inception processes in premixed laminar flames at atmospheric pressure // B: Bockhorn H (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
81. *Dasch J.C.* Decay of soot surface growth reactivity and its importance in total soot formation // *Comb. Flame* 61:219, 1985.
82. *Dean A.M., Hanson R.K., Bowman C.T.* High temperature shock tube study of reactions of CH and C-atoms with N₂. 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990. P. 259.
83. *Delfau J.L., Michaud P., Barassin A.* Formation of small and large positive ions in rich and in sooting low-pressure ethylene and acetylene premixed flames // *Comb. Sci. Tech.* 20:165, 1979.
84. *Deufhard P., Wulkow M.* Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable. *Impact of Computing in Science and Engineering* 1:269, 1989.
85. *Deutschmann O., Behrendt F., Warnatz J.* Modelling and simulation of heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil // *Catalysis Today* 21:461, 1994.
86. *Deutschmann O., Schmidt R., Behrendt F., Warnatz J.* Numerical modelling of catalytic ignition // 26th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996. P. 1747.
87. *Dibble R.W., Masri A.R., Bilger R.W.* The spontaneous Raman scattering technique applied to non-premixed flames of methane // *Comb. Flame* 67:189, 1987.
88. *Dimotakis P.E., Miller P.L.* Some consequences of the boundedness of scalar fluctuations // *Phys. Fluids* A2:1919, 1990.

89. *Dinkelacker F., Buschmann A., Schäfer M., Wolfrum J.* Spatially resolved joint measurements of OH- and temperature fields in a large premixed turbulent flame. Proceedings of the Joint Meeting of the British and German Sections of the Combustion Institute, Queens College, Cambridge, 1993. P. 295.
90. *Dixon-Lewis G., Fukutani S., Miller J.A., Peters N., Warnatz J.* et al. Calculation of the structure and extinction limit of a methane-air counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder // 20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1985. P. 1893.
91. *Dobbins A.R., Subramaniasivam H.* Soot precursor particles in flames // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
92. *Dopazo C., O'Brien E.E.* An approach to the description of a turbulent mixture // Acta Astron 1:1239, 1974.
93. *Dreier T., Lange B., Wolfrum J., Zahn M., Behrendt F., Warnatz J.* CARS measurements and computations of the structure of laminar stagnation-point methane-air counterflow diffusion flames // 21st Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1987. P. 1729.
94. *Du D.X., Azelbaum R.L., Law C.K.* Experiments on the sooting limits of aerodynamically-strained diffusion flames // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P. 387.
95. *Eberius H., Just T., Kelm S., Warnatz J., Nowak U.* Konversion von brennstoffgebundenem Stickstoff am Beispiel von dotierten Propan-Luft-Flammen // VDI-Berichte 645:626, 1987.
96. *Eckbreth A.C.* Laser diagnostics for combustion temperature and species, 2nd edition // B: *Sirignano W.A.* (ed). Combustion science and technology book series Vol. 3, Gordon and Breach, 1996.
97. *Edgar B., Dibble R.W.* Process for removal of oxides of nitrogen. U.S. Patent No 5 547 650, 1996.
98. *Edwards D.H.* A survey of recent work on the structure of detonation waves // 12th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1969. P. 819.
99. *El-Gamal M.* Simulation der RuBbildung in vorgemischten Verbrennungssystemen / Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
100. *El-Gamal M., Warnatz J.* Soot formation in combustion processes // B: Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors, Technische Universität Graz, 1995.
101. *Esser C., Maas U., Warnatz J.* Chemistry of the combustion of higher hydrocarbons and its relation to engine knock // Proc. 1st Int. Symp. on diagnostics and modeling of combustion in reciprocating Engines. The Japanese Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1985. P. 335.
102. *Faeth G.M.* Evaporation and combustion of sprays // Prog. Energy Combust. Sci. 9:1, 1984.
103. *Farrow R.L., Mattern P.L., Rahn L.A.* Comparison between CARS and corrected thermocouple temperature measurements in a diffusion flame // Appl. Opt. 21:3119, 1982.
104. *Fenimore C.P., Jones G.W.* Oxidation of soot by hydroxyl radicals // J. Phys. Chem. 71:593, 1967.
105. *Fenimore C.P.* Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases // 17th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1979. P. 661.
106. *Flower W.L., Bowman C.T.* Soot production in axisymmetric laminar diffusion flames at pressures one to ten atmospheres // 21st Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, 1986. P. 1115.

107. *Forsythe G.E., Wasow W.R.* Finite-difference methods for partial differential equations. Wiley, N.Y., 1969.
108. *Frank-Kamenetskii D.A.* Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. Princeton University Press, Princeton, 1955.
109. *Frenklach M.* Computer modeling of infinite reactions sequences: A chemical lumping // Chem. Eng. Sci. 40:1843, 1985.
110. *Frenklach M., Clary D.* Aspects of autocatalytic reaction kinetics // Ind. Eng. Chem. Fundam. 22:433, 1983.
111. *Frenklach M., Warnatz J.* Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low pressure acetylen flame // Comb. Sci. Technol. 51:265, 1987.
112. *Frenklach M., Ebert L.B.* Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation // J. Phys. Chem. 92:561, 1988.
113. *Frenklach M., Wang H.* Detailed modeling of soot particle nucleation and growth // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1991. P. 1559.
114. *Frenklach M., Ramachandra M.K., Matula M.A.* Soot formation in shock-tube oxidation of hydrocarbons // 20th Symp. (Intl.) Comb. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984. P. 871.
115. *Frenklach M., Clary D.W., Gardiner jr W.C., Stein S.E.* Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene // 20th Symp. (Intl.) Comb. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1985. P. 887.
116. *Frenklach M., Clary D.W., Yuan T., Gardiner jr W.C., Stein S.E.* Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures // Combust. Sci. Tech. 50:79, 1986.
117. *Fric T.F.* Effects of fuel-air unpremixedness on NO_x emissions // J. Propulsion Power 9:708, 1993.
118. *Friedlander S.K.* Smoke, dust and haze. John Wiley and Sons, N.Y., 1977.
119. *Fristrom R.M., Westenberg A.A.* Flame structure. McGraw-Hill, N.Y., 1965.
120. *Fristrom R.M.* Flame structure and processes. Oxford University Press, N.Y./Oxford, 1995.
121. *Fujii T., Ozawa Y., Kikumoto S., Sato M., Yuasa Y., Inoue H.* High pressure results of a catalytic combustor for gas turbine // ASME paper no 96-GT-382, 1996.
122. *Garo A., Prado G., Lahaye J.* Chemical aspects of soot particles oxidation in a laminar methane-air diffusion flame // Comb. Flame 79, 226, 1990.
23. *Gaydon A., Wolfhard H.* Flames, their structure, radiation, and temperature. Chapman and Hall, London, 1979.
124. *Gehring M., Hoyermann K., Schacke H., Wolfrum J.* Direct studies of some elementary steps for the formation and destruction of nitric oxide in the H-N-O system // 14th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1973. P. 99.
125. *Geitlinger H., Streibel T., Suntz R., Bockhorn H.* Two-dimensional imaging of soot volume fractions, particle number densities and particle radii in laminar and turbulent diffusion flames // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
126. *Gill A., Warnatz J., Gutheil E.* Numerical investigation of the turbulent combustion in a direct-injection stratified-charge engine with emphasis on pollutant formation // Proc. COMODIA. JSME, Yokohama, 1994. P. 583.
127. *Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J.* Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors // Comb. Flame 65:177, 1986.

128. *Golden D.M.* Gas phase homogeneous kinetics // B: Low-temperature chemistry of the atmosphere (*Moortgat G.K.* ed.), Springer, Berlin/Heidelberg, 1994. P. 69–92.
129. *Gordon S., McBride B.J.* Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations // NASA SP-273, 1971.
130. *Goyal G., Warnatz J., Maas U.* Numerical studies of hot spot ignition in H₂-O₂ and CH₄-air mixtures // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990a. P. 1767.
131. *Goyal G., Maas U., Warnatz J.* Simulation of the transition from deflagration to detonation. SAE 1990 Transactions, Journal of Fuels & Lubricants, Section 4, Vol. 99, Society of Automotive Engineers, Inc, Warrendale, PA, 1990b. P. 1.
132. *Graham S.C.* The collisional growth of soot particles at high temperatures // 16th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1976. P. 663.
133. *Graham S.C., Homer J.B., Rosenfeld J.L.J.* The formation and coagulation of soot aerosols // B: *Kamimoto G.* (ed). Modern developments in shock-tube research: Proceedings of the tenth shock tube symposium, 1975a. P. 621.
134. *Graham S.C., Homer J.B., Rosenfeld J.L.J.* The formation and coagulation of soot aerosols generated by the pyrolysis of aromatic hydrocarbons // Proc. Roy. Soc. A 344:259, 1975b.
135. *Grimstead J.H., Finkelstein N.D., Lempert W., Miles R., Lavid M.* Frequency-modulated filtered Rayleigh scattering (FM-FRS): A new technique for real-time velocimetry // AIAA paper no 96-0302, 1996.
136. *Gunther R.* 50 Jahre Wissenschaft und Technik der Verbrennung // BWK 39 Nr 9, 1987.
137. *Gutheil E., Bockhorn H.* The effect of multi-dimensional PDF's in turbulent reactive flows at moderate Damkohler number // Physicochemical Hydrodynamics 9:525, 1987.
138. *Gutheil E., Sirignano W.A.* Counterflow spray combustion modeling with detailed transport and detailed chemistry // Combustion and Flame 113:92, 1998.
139. *Hanson R.K.* Combustion Diagnostics: Planar Imaging Techniques // 21st Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986. P. 1677.
140. *Hanson R.K., Seitzman J.M., Paul P.* Planar laser-fluorescence imaging of combustion gases // Appl. Phys. 650:441, 1990.
141. *Härle H., Lehnert A., Metka U., Volpp H.R., Willms L., Wolfram J.* In-situ detection of chemisorbed CO on a polycrystalline platinum foil using infrared-visible sum-frequency generation (SFG) // Chem. Phys. Lett., 1998, in press.
142. *Harris S.J., Weiner A.M.* Surface growth and soot particle reactivity // Combust. Sci. Technol. 72:67, 1990.
143. *Harris S.J., Weiner A.M., Ashcraft C.C.* Soot particle inception kinetics in a premixed ethylene flame // Comb. Flame 64:65, 1986a.
144. *Harris S.J., Weiner A.M., Blint R.J., Goldsmith J.E.M.* A picture of soot particle inception // 2nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986b. P. 333.
145. *Harris S.J., Weiner A.M., Blint R.J.* Formation of small aromatic molecules in a sooting ethylene flame // Comb. Flame 72:91, 1988.
146. *Harville T., and Holve D.* Method for measuring particle size in presence of multiple scattering // U.S. Patent No 5 619 324, 1997.

147. *Haynes B.S., Wagner H.G.* Soot formation // *Prog. Energy. Combust. Sci.* 7:229, 1981.
148. *He L.T., Lee J.H.S.* The dynamical limit of one-dimensional detonations // *Phys. Fluids* 7:1151, 1995.
149. *Heard D.E., Jeffries J.B., Smith G.P., Crosley D.R.* LIF measurements in methane/air flames of radicals important in prompt-NO formation // *Comb. Flame* 88:137, 1992.
150. *Heywood J.B.* Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill, N.Y., 1988.
151. *Hinze J.* Turbulence, 2nd ed. McGraw-Hill, N.Y., 1972.
152. *Hirschfelder J.O.* Some remarks on the theory of flame propagation // 9th Symp. (Intl.) Comb., Academic Press, N.Y., 1963. P. 553.
153. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F.* Theory of propagation of flames. Part I: General equations // 3rd Symp. Comb., Flame and Explosion Phenomena, Williams and Wilkins, Baltimore, 1949. P. 121.
154. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular theory of gases and liquids. Wiley, N.Y., 1964.
155. *Hobbs M.L., Radulovic P.T., Smoot L.D.* Combustion and gasification of coals in fixed-beds // *Prog. Energy. Comb. Sci.* 19:505, 1993.
156. *Hodkinson J.R.* Computational light scattering and extinction by spheres according to diffraction and geometrical optics and some comparison with Mie theory // *J. Opt. Soc. Amer.* 53:577, 1963.
157. *Homann K.H.* Carbon formation in premixed flames // *Comb. Flame* 11:265, 1967.
158. *Homann K.H.* Reaktionskinetik. Steinkopff, Darmstadt, 1975.
159. *Homann K.H.* Formation of large molecules, particulates, and ions in premixed hydrocarbon flames; progress and unresolved questions // 20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984. P. 857.
160. *Homann K., Solomon W.C., Warnatz J., Wagner H.G., Zetzsch C.* Eine Methode zur Erzeugung von Fluoratomen in inerter Atmosphäre // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 74:585, 1970.
161. *Holve D.J., Self S.A.* Optical particle sizing for in-situ measurement I // *Appl. Opt.* 18:1632, 1979a.
162. *Holve D.J., Self S.A.* Optical particle sizing for in-situ measurement II // *Appl. Opt.* 18:1646, 1979b.
163. *Hottel H.C., Hawthorne W.R.* Diffusion in laminar flame jets // 3rd Symp. (Intl.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, 1949. P. 254.
164. *Howard J.B., Wersborg B.L., Williams G.C.* Coagulation of carbon particles in premixed flames // *Faraday Symp. Chem. Soc.* 7:109, 1973.
165. *Hsu D.S.Y., Hoffbauer M.A., Lin M.C.* Dynamics of OH desorption from single crystal Pt(111) and polycrystalline Pt foil surfaces // *Surface Sci.* 184:25, 1987.
166. *Hurst B.E.* Report 84-42-1, Exxon Research, 1984.
167. *Ishiguro T., Takatori Y., Akihama K.* Microstructure of Diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell // *Comb. Flame* 108:231, 1997.
168. *Jander H.* Private communication. Universität Göttingen, 1995.

169. *John F.* Partial differential equations // B: Applied mathematical sciences Vol. 1. Springer, N.Y. Heidelberg Berlin, 1981. P. 4.
170. *Johnston H.S.* Atmospheric ozone // Annu. Rev. Phys. Chem. 43:1, 1992.
171. *Jones W.P., Whitelaw J.H.* Modelling and measurement in turbulent combustion // 20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1985. P. 233.
172. *Jost W.* Explosions und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Julius Springer, Berlin, 1939.
173. *Kauzmann W.* Kinetic theory of gases. Benjamin/Cummings, London, 1966.
174. *Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A.* The CHEMKIN thermodynamic data base // SANDIA Report SAND87-8215, Sandia National Laboratories, Livermore CA, 1987.
175. *Kee R.J., Miller J.A., Evans G.H., Dixon-Lewis G.* A computational model of the structure and extinction of strained opposed-flow premixed methane-air flames // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989b. P. 1479.
176. *Kellerer H., Müller A., Bauer H.J., Wittig S.* Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions // Combust. Sci. Technol. 113:67, 1996.
177. *Kent J.H., Bilger R.W.* The prediction of turbulent diffusion flame fields and nitric oxide formation // 16th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1976. P. 1643.
178. *Kerstein A.R.* Linear-eddy modelling of turbulent transport 7. Finite-rate chemistry and multistream mixing // J. Fluid Mech. 240:289, 1992.
179. *Kissel-Osterrieder R., Behrendt F., Warnatz J.* Detailed modeling of the oxidation of CO on platinum: A Monte-Carlo model // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
180. *Klaus P., Warnatz J.* A contribution towards a complete mechanism for the formation of NO in flames. Joint meeting of the French and German Sections of the Combustion Institute, Mulhouse, 1995.
181. *Kolb T., Jansohn P., Leuckel W.* Reduction of NO_x emission in turbulent combustion by fuel-staging/effects of mixing and stoichiometry in the reduction zone // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988. P. 1193.
182. *Kolmogorov A.N.* The equation of turbulent motion in an incompressible viscous fluid // Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Phys. 6:56, 1942.
183. *Kompa K., Sick V., Wolfrum J.* Laser diagnostics for industrial processes // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 97:1503, 1993.
184. *Kordylewski W., Wach J.* Criticality for thermal ignition with reactant consumption // Comb. Flame 45:219, 1982.
185. *Köylü ÜÖ., Faeth G.M.* Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times // Comb. Flame 89:140, 1992.
186. *Köylü ÜÖ., Faeth G.M., Farias T.L., Carvalho M.G.* Fractal and projected structure properties of soot aggregates // Comb. Flame 100:621, 1995.
187. *Kramer M.A., Kee R.J., Rabitz H.* CHEMSEN: A computer code for sensitivity analysis of elementary reaction models // SANDIA Report SAND82-8230, Sandia National Laboratories, Livermore CA, 1982.
188. *Lam S.H., Goussis D.A.* Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P. 931.

189. *Lange M., Riedel U., Warnatz J.* Parallel DNS of turbulent flames with detailed reaction schemes // AIAA paper no 98-2979, 1998.
190. *Lauder B.E., Spalding D.B.* Mathematical models of turbulence. Academic Press, London/N.Y., 1972.
191. *Lauterbach J., Asakura K., Rotermund H.H.* Subsurface oxygen on Pt(100): kinetics of the transition from chemisorbed to subsurface state and its reaction with CO, H₂, and O₂ // Surf. Sci. 313:52, 1995.
192. *Law C.K.* Dynamics of stretched flames // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P. 1381.
193. *Lee J.C., Yetter R.A., Dryer F.L.* Transient numerical modeling of carbon particle ignition and oxidation // Comb. Flame 101:387, 1995.
194. *Libby P.A., Williams F.A.* Fundamental aspects of turbulent reacting flows // B: *Libby P.A., Williams F.A.* (eds). Turbulent reacting flows. Springer, N.Y., 1980.
195. *Libby P.A., Williams F.A.* Turbulent reacting flows. Academic Press, N.Y., 1994.
196. *Lieuwen T., Zinn B.T.* The role of equivalence ratio oscillations in driving combustion instabilities in low NO_x gas turbines // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
197. *Liew S.K., Bray K.N.C., Moss J.B.* A stretched laminar flamelet model of turbulent non-premixed combustion // Comb. Flame 56:199, 1984.
198. *Lin A., Williams F.A.* Fundamental aspects of combustion. Oxford University Press, Oxford, 1993.
199. *Lindemann F.A.* Discussion on «The radiation theory of chemical action» // Trans. Farad Soc. 17:599, 1922.
200. *Liu Y., Lenze B.* The influence of turbulence on the burning velocity of premixed CH₄-H₂ flames with different laminar burning velocities // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988. P. 747.
201. *Ljungstrom S., Kasemo B., Rosen A., Wahnstrom T., Fridell E.* An experimental study of the kinetics of OH and H₂O formation on Pt in the H₂ + O₂ reaction // Surface Sci. 216:63, 1989.
202. *Löffler L., Löffler P., Weilmünster P., Homann K-H.* Growth of large ionic polycyclic aromatic hydrocarbons in sooting flames // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
203. *Long M.B., Levin P.S., Fourquette D.C.* Simultaneous two-dimensional mapping of species concentration and temperature in turbulent flames // Opt. Lett. 10:267, 1985.
204. *Long M.B., Smooke M.D., Xu Y., Zurn R.M., Lin P., Frank J.H.* Computational and experimental study of OH and CH radicals in axisymmetric laminar diffusion flames // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1993. P. 813.
205. *Lovell W.* Knocking characteristics of hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. 40:2388, 1948.
206. *Lovett J.A., Abuaf N.* Emissions and stability characteristics of flameholders for lean-premixed combustion // Proc. International Gas Turbine and Aeroengine Congress, ASME paper no 92-GT-120, 1992.
207. *Lozano A., Yip B., Hanson R.K.* Acetone: a tracer for concentration measurements in gaseous flows by planar laser-induced fluorescence // Exp. Fluids 13:369, 1992.

208. *Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A.* A Fortran program to predict homogeneous gas-phase chemical kinetics including sensitivity analysis // SANDIA Report SAND87-8248, Sandia National Laboratories, Livermore CA, 1987.
209. *Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A., Dwyer H.A., Oppenheim A.K.* Dynamic effects of autoignition centers for hydrogen and C_{1,2}-hydrocarbon fuels // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P. 1683.
210. *Lyon R.K.* Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia. U.S. Patent No 3 900 544, 1974.
211. *Maas U.* Private communication. Universität Stuttgart, 1990.
212. *Maas U., Pope S.B.* Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space // Comb. Flame 88:239, 1992.
213. *Maas U., Pope S.B.* Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1993. P. 103.
214. *Maas U., Warnatz J.* Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures // Comb. Flame 74:53, 1988.
215. *Maas U., Warnatz J.* Solution of the 2D Navier-Stokes equation using detailed chemistry // Impact of Computing in Science and Engineering 1:394, 1989.
216. *Mach J.J., Varghese P.L.* Velocity measurements using filtered Rayleigh scattering of near-IR diode lasers // AIAA paper no 98-0510, 1998.
217. *Magre P., Dibble R.W.* Finite chemical kinetic effects in a subsonic turbulent hydrogen flame // Comb. Flame 73:195, 1988.
218. *Malte P.C., Pratt D.T.* Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion // 15th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1974. P. 1061.
219. *Marsal.* Die numerische Lösung partieller Differentialgleichungen in Wissenschaft und Technik. Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zurich, 1976.
220. *Masri A.R., Bilger R.W., Dibble R.W.* Turbulent nonpremixed flames of methane near extinction: probability density functions // Comb. Flame 73:261, 1988.
221. *Mathur S., Tondon P.K., Saxena S.C.* Heat conductivity in ternary gas mixtures // Mol. Phys. 12:569, 1967.
222. *Mauss F., Schafer T., Bockhorn H.* Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase // Comb. Flame 99:697, 1994a.
223. *Mauss F., Trilken B., Breitbach H., Peters N.* Soot formation in partially premixed diffusion flames at atmospheric pressure // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994b.
224. *McKinnon J.T.* Chemical and physical mechanisms of soot formation. Ph. D. / Dissertation, MIT, Cambridge (Massachusetts), 1989.
225. *McMillin B.K., Palmer J.L., Hanson R.K.* Temporally resolved two-line fluorescence imaging of NO temperature in a transverse jet in a supersonic cross flow // Appl. Optics 32:7532, 1993.
226. *McMurtry P.A., Menon S., Kerstein A.R.* A linear eddy sub-grid model for turbulent reacting flows: application to hydrogen-air combustion // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992. P. 271.
227. *Melius C.F., Miller J.A., Evleth E.M.* Unimolecular reaction mechanisms involving C₃H₄, C₄H₄, and C₆H₆ hydrocarbon species // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992. P. 621.

228. *Miller J.H.* The kinetics of polynuclear aromatic hydrocarbon agglomeration in flames // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990. P. 91.
229. *Miller J.A., Melius C.F.* The formation of benzene in flames // Am Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 36:1440,.
230. *Mittelbach G., Voje H.* Anwendung des SNCR-Verfahrens hinter einer Zyklonfeuerung // B: NO_x-Bildung und NO_x-Minderung bei Dampferzeugern für fossile Brennstoffe. VGB-Handbuch, 1986.
231. *Mongia R.M., Tomita E., Hsu F.K., Talbot L., Dibble R.W.* Use of an optical probe for time-resolved in situ measurement of local air-to-fuel ratio and extent of fuel mixing with application to low NO_x emissions in premixed gas turbines // 26th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996. P. 2749.
232. *Mongia R., Dibble R.W., Lovett J.* Measurements of air-fuel ratio fluctuations caused by combustor driven oscillations // ASM paper no 98-GT-304, 1998.
233. *Morley C.* A fundamentally based correlation between alkane structure and octane number // Comb. Sci. Technol. 55:115, 1987.
234. *Moss J.B.* Simultaneous measurements of concentration and velocity in an open premixed turbulent flame // Comb. Sci. Technol. 22:115, 1979.
235. *Moss J.B.* Modeling soot formation for turbulent flame prediction // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
236. *Moss J.B., Stewart C.D., Young K.J.* Modeling soot formation and burnout in a high temperature laminar diffusion flame burning under oxygen-enriched conditions // Comb. Flame 101:491, 1995.
237. *Mungal M.G., Lourenco L.M., and Krothapalli A.* Instantaneous velocity measurements in laminar and turbulent premixed flames using on-line PIV // Comb. Sci. Tech. 106:239, 1995.
238. *Nau M., Wölfert A., Maas U., Warnatz J.* Application of a combined pdf/finite-volume scheme on turbulent methane diffusion flames // B: *Chan S.H.* (ed). Transport phenomena in combustion, Taylor & Francis, Washington D. C, 1996. P. 986.
239. *Nehse M., Warnatz J., Chevalier C.* Kinetic modelling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons // 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996. P. 773.
240. *Neoh K.G., Howard J.B., Sarofim A.F.* Effect of oxidation on the physical structure of soot // 20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1974. P. 951.
241. *Nguyen Q.V., Dibble R.W., Hofmann D., Kampmann S.* Tomographic measurements of carbon monoxide temperature and concentration in a Bunsen flame using diode laser absorption // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 97:1634, 1993.
242. *Nowak U., Warnatz J.* Sensitivity analysis in aliphatic hydrocarbon combustion // B: *Kuhl A.L., Bowen J.R., Leyer J.-C., Borisov A.* (eds). Dynamics of reactive systems, Part I. AIAA, N.Y., 1988. P. 87.
243. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes I // Phys. Rev. 37:405, Reciprocal relations in irreversible processes II. Phys. Rev. 38:2265, 1931.
244. *Oppenheim A.K., Manson N., Wagner H.G.* Recent progress in detonation research // AIAA J. 1:2243, 1963.
245. *Oran E.S., Boris J.P.* Computing turbulent shear flows — a convenient conspiracy // Computers in Physics 7:523, 1993.

246. *Palmer H.B., Cullis C.F.* The formation of carbon from gases // B: *Walker P.L.* (ed). Chemistry and physics of carbon Vol. 1. Marcel Dekker, N.Y., 1965. P. 265.
247. *Paul P, Warnatz J.* A re-evaluation of the means used to calculate transport properties of reacting flows // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
248. *Paul P.H., van Cruyningen I., Hanson R.K., Kychakoff G.* High resolution digital flow-field imaging of jets // *Exp. Fluids* 9:241, 1990.
249. *Penner S.S., Bernard J.M., Jerskey T.* Laser scattering from moving polydisperse particles in flames I: Theory // *Acta Astr.* 3:69, 1976a.
250. *Penner S.S., Bernard J.M., Jerskey T.* Laser scattering from moving polydisperse particles in flames II Preliminary experiments // *Acta Astr.* 3:93, 1976b.
251. *Perrin M., Namazian N., Kelly J., Schefer R.W.* Effect of confinement and blockage ratio on nonpremixed turbulent bluff-body burner flames // Poster, 23rd Symp. (Intl.) Comb., Orleans, 1995.
252. *Peters N.* Laminar flamelet concepts in turbulent combustion // 21st Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1987. P. 1231.
253. *Peters N., Warnatz J.* (eds). Numerical methods in laminar flame propagation. Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1982.
254. *Pfefferle L.D., Bermudez G., Byle J.* Benzene and higher hydrocarbon formation during allene pyrolysis // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
255. *Pitz W.J., Warnatz J., Westbrook C.K.* Simulation of auto-ignition over a large temperature Range // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P. 893.
256. *Poinsot T., Veynante D., Candel S.* Diagrams of premixed turbulent combustion based on direct simulation // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1991. P. 613.
257. *Pope S.B.* PDF methods for turbulent reactive flows // *Prog. Energy Combust. Sci.* 11:119, 1986.
258. *Pope S.B.* Computations of turbulent combustion: Progress and challenges // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1991. P. 591.
259. *Prandtl L.* Über die ausgebildete Turbulenz // *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 5:136, 1925.
260. *Prandtl L.* Über ein neues Formelsystem der ausgebildeten Turbulenz. Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1945. P. 6.
261. *Raffel B., Warnatz J., Wolfrum J.* Experimental study of laser-induced thermal ignition in O₂/O, mixtures // *Appl. Phys. B* 37:189, 1985.
262. *Raffel B., Warnatz J., Wolff H., Wolfrum J., Kee R.J.* Thermal ignition and minimum ignition energy in O₂/O₃ mixtures // B: *Bowen J.R., Leyer J.-C., Soloukhin R.I.* (eds). Dynamics of reactive systems, Part II, AIAA, N.Y., 1986. P. 335.
263. *Razdan M.K., Stevens J.G.* CO/air turbulent diffusion flame: Measurements and modeling // *Comb. Flame* 59:289, 1985.
264. *Reh C.T.* Hohermolekulare Kohlenwasserstoffe in brennstoffreichen Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Flammen / Dissertation, TH Darmstadt, 1991.

265. *Reynolds W.C.* The element potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive program STANJAN version 3. Dept. of Engineering, Stanford University, 1986.
266. *Reynolds W.C.* The potential and limitations of direct and large eddy simulation // B: Whither turbulence? Turbulence at crossroads. Lecture notes in physics, Springer, N.Y., 1989. P. 313.
267. *Rhodes R.P.* A probability distribution function for turbulent flows // B: *Murthy S.N.B.* (ed). Turbulent mixing in non-reactive and reactive flows, Plenum Press, N.Y., 1979. P. 235.
268. *Riedel U., Schmidt R., Warnatz J.* Different levels of air dissociation chemistry and its coupling with flow models // B: *Berlin J.J., Periaux J., Ballmann J.* (eds). Advances in Hypersonics, Vol. 2: Modeling Hypersonic Flows. Birkhauser, Boston, 1992.
269. *Riedel U., Schmidt D., Maas U., Warnatz J.* Laminar flame calculations based on automatically simplified chemical kinetics // Proc. Eurotherm Seminar # 35, Compact Fired Heating Systems, Leuven, Belgium, 1994.
270. *Roberts W.L., Driscoll J.F., Drake M.C., Goss L.P.* Images of the quenching of a flame by a vortex — To quantify regimes of turbulent combustion // Comb. Flame 94:58, 1993.
271. *Robinson P.J., Holbrook K.A.* Unimolecular reactions. Wiley-Interscience, N.Y., 1972.
272. *Rogg B., Behrendt F., Warnatz J.* Turbulent non-premixed combustion in partially pre-mixed diffusion flamelets with detailed chemistry // 21st Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1987. P. 1533.
273. *Roshko A.* Progress and problems in turbulent shear flows // B: *Murthy S.N.B.* (ed). Turbulent mixing in nonreactive and reactive flow, Plenum, N.Y., 1975.
274. *Rosten H., Spalding B.* PHOENICS: Beginners guide; user manual; photo user guide. Concentration Heat and Momentum Ltd, London, 1987.
275. *Roth P., Brandt O., von Gersum S.* High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO₂ measurements // 23rd Symposium (Intl.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990. P. 1485.
276. *Roth P., von Gersum S.* High temperature oxidation of soot particles by O, OH, and NO // B: *Takeno T.* (ed). Turbulence and molecular processes in combustion, Elsevier, London, 1993. P. 149.
277. *Rumminger M.D., Dibble R.W., Heberle N.H., Crosley D.R.* Gas temperature above a porous radiant burner: Comparison of measurements and model predictions // 26th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996. P. 1755.
278. *Santoro R.J., Yeh T.T., Horvath J.J., Semerjian H.H.* The transport and growth of soot particles in laminar diffusion flames // Comb. Sci. Technol. 53:89, 1987.
279. *Schlatter J.C., Dalla Betta R.A., Nickolas S.G., Cutrone M.B., Beebe K.W., Tsuchiya T.* Single digit emissions in a full scale catalytic combustor // ASME paper no 97-GT-57, 1997.
280. *Schmidt D.* Modellierung reaktiver Stromungen unter Verwendung automatisch reduzierter Reaktionsmechanismen, PhD Thesis, Universität Heidelberg, 1996.
281. *Schwanebeck W., Warnatz J.* Reaktionen des Butadiins I: Die Reaktion mit Wasserstoff-Atomen // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 79:530, 1972.
282. *Seinfeld J.H.* Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley and Sons, N.Y., 1986.

283. *Semenov N.N.* Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford University Press, London, 1935.
284. *Seitzman J.M., Kychakoff G., Hanson R.K.* Instantaneous temperature field measurements using planar laser-induced fluorescence // Opt. Lett. 10:439, 1985.
285. *Sherman F.S.* Viscous flow. McGraw-Hill, N.Y., 1990.
286. *Shirley J.A., Winter M.A.* Air mass flux measurement system using Doppler-shifted filtered Rayleigh scattering // AIAA paper no 93-0513, 1993.
287. *Shvab V.A.* // Gos. Energ. izd. Moscow-Leningrad, 1948; см. также: *Zeldovich.* (1949), *Williams.* (1984).
288. *Sick V., Arnold A., Diebel E., Dreier T., Ketterle W., Lange B., Wolfrum J., Thiele K.U., Behrendt F., Warnatz J.* Two-dimensional laser diagnostics and modeling of counterflow diffusion flames // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1991. P. 495.
289. *Sirignano W.A.* Fluid dynamics of sprays — 1992 Freeman scholar lecture // J. Fluids Engin. 115:345, 1992.
290. *Smith J.R., Green R.M., Westbrook C.K., Pitz W.J.* An experimental and modeling study of engine knock // 20th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984. P. 91.
291. *Smith D.A., Frey S.F., Stansel D.M., Razdan M.K.* Low emission combustion system for the Allison ATS engine // ASME paper no 97-GT-292, 1997.
292. *Smoluchowski M.V.* Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Loesungen // Z. Phys. Chem. 92, 129, 1917.
293. *Smooke M.D.* (ed). Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames. Lecture notes in physics 384, Springer, N.Y., 1991.
294. *Smooke M.D., Mitchell R.E., Keyes D.E.* Numerical solution of two-dimensional axisym-metric laminar diffusion flames // Comb. Sci. Technol. 67:85, 1989.
295. *Smoot L.D.* Fundamentals of coal combustion. Elsevier, Amsterdam/Oxford/N.Y., 1993.
296. *Solomon P.R., Hamblen D.C., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V.* A general model of coal devolatilization // ACS paper 58/WP No 26, 1987.
297. *Spalding D.B.* Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames // 13th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1970. P. 649.
298. *Speight J.G.* The chemistry and technology of coal. Marcel Dekker, Amsterdam/N.Y., 1994.
299. *Stahl G., Warnatz J.* Numerical investigation of strained premixed CH₄-air flames up to high pressures // Comb. Flame 85:285, 1991.
300. *Stapf P., Maas U., Warnatz J.* Detaillierte mathematische Modellierung der Tropfchen-verbrennung. 7. TECFLAM-Seminar «Partikel in Verbrennungsvorgangen», Karlsruhe. DLR Stuttgart, 1991. P. 125.
301. *Stefan J.* Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien II 68:325, 1874; см. также: *Curtiss., Hirschfelder.,* 1949.
302. *Stein S.E., Walker J.A., Suryan M.M., Fahr A.* A new path to benzene in flames // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1991. P. 85.
303. *Strehlow R.A.* Combustion fundamentals. McGraw-Hill, N.Y., 1985.
304. *Stull D.R., Prophet H.* (eds). JANAF thermochemical tables. U.S. Department of Commerce, Washington D. C., and addenda, 1971.

305. *Subramanian V.S., Buermann D.H., Ibrahim K.M., Bachalo W.D.* Application of an integrated phase Doppler interferometer/rainbow thermometer/point-diffraction interferometer for characterizing burning droplets // 23rd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1995. P. 495.
306. *Tail N.P., Greenhalgh D.A.* 2D laser induced fluorescence imaging of parent fuel fraction in nonpremixed combustion // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992. P. 1621.
307. *Takagi Y.* A new era in spark ignition engines featuring high pressure direct injection // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
308. *Takeo T.* Transition and structure of jet diffusion flames // 25th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1995. P. 1061.
309. *Takeo T., Nishioka M., Yamashita H.* Prediction of NO_x emission index of turbulent diffusion flames // B: *Takeo T.* (ed). Turbulence and molecular processes in combustion. Elsevier, Amsterdam/London, 1993. P. 375.
310. *Thorne A.P.* Spectrophysics, 2nd ed, Chapman and Hall, London/N.Y., 1988.
311. *Thring R.H.* Homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines // SAE paper 892068, 1989.
312. *Tien C.L., Lienhard J.H.* Statistical thermodynamics. Holt, Rinehart, and Winston, N.Y., 1971.
313. *Tom H.W.K., Mate C.M., Zhu X.D., Crowell J.E., Heinz T.F., Somorjai G.A., Shen Y.R.* Surface studies by optical second harmonic generation: The adsorption of O₂, CO, and sodium on the Rh(111) surface // Phys. Rev. Lett. 52:348, 1984.
314. *Tsuji H., Yamaoka I.* The counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder // 11th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967. P. 979.
315. *Tsuji H., Yamaoka I.* Structure analysis of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder // 13th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1971. P. 723.
316. *Turns S.R.* An introduction to combustion. McGraw-Hill, N.Y., 1996.
317. *Vandsburger U., Kennedy I., Classman I.* Sooting Counterflow Diffusion Flames with Varying Oxygen Index // Comb. Sci. Technol. 39:263, 1984.
318. *von Gersum S., Roth P.* Soot oxidation in high temperature N₂O/Ar and NO/Ar mixtures // 24th Symp. (Intl.) Comb. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992. P. 999.
319. *von Karman Th.* Mechanische Ähnlichkeit und Turbulenz. Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1930. P. 58.
320. *Wagner H.G.* Soot formation in combustion // 17th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1979. P. 3.
321. *Wagner H.G.* Mass growth of soot // B: *Siegla D.C., Smith G.W.* (eds). Panculate carbon formation during combustion. Plenum Press, N.Y., 1981.
322. *Waldmann L.* Der Diffusionsthermoeffekt II. Z. Physik 124:175, 1947.
323. *Warnatz J.* Calculation of the structure of laminar flat flames I: Flame velocity of freely propagating ozone decomposition flames // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 82:193, 1978a.

324. *Warnatz J.* Calculation of the structure of laminar flat flames II: Flame velocity of freely propagating hydrogen-air and hydrogen-oxygen flames // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 82:643, 1978b.
325. *Warnatz J.* The structure of freely propagating and burner-stabilized flames in the H₂-CO-O₂ system // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 83:950, 1979.
326. *Warnatz J.* The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames // 18th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981a. P. 369.
327. *Warnatz J.* Concentration-, pressure-, and temperature dependence of the flame velocity in the hydrogen-oxygen-nitrogen mixtures // *Comb. Sci. Technol.* 26:203, 1981b.
328. *Warnatz J.* Chemistry of stationary and instationary combustion processes // B: *Ebert K.H., Deuflhard P., Jäger W.* (eds). Modelling of chemical reaction systems, Springer, Heidelberg, 1981 c. P. 162.
329. *Warnatz J.* Influence of transport models and boundary conditions on flame structure // B: *Peters N., Warnatz J.* (eds). Numerical methods in laminar flame propagation, Vieweg, Wiesbaden, 1982.
330. *Warnatz J.* The mechanism of high temperature combustion of propane and butane // *Comb. Sci. Technol.* 34:177, 1983.
331. *Warnatz J.* Critical survey of elementary reaction rate coefficients in the C/H/O system // B: *Gardiner W.C. jr.* (ed). Combustion chemistry. Springer-Verlag, N.Y., 1984.
332. *Warnatz J.* Production and homogeneous selective reduction of NO in combustion processes // B: *Zellner R.* (ed). Formation, distribution, and chemical transformation of air pollutants. DECHEMA, Frankfurt, 1987. P. 21.
333. *Warnatz J.* Detailed studies of combustion chemistry // Proceedings of the contractors' meeting on EC combustion research, EC, Bruxelles, 1988. P. 172.
334. *Warnatz J.* NO_x Formation in high-temperature processes // Eurogas '90, Tapir, Trondheim, 1990. P. 303.
335. *Warnatz J.* Simulation of ignition processes // B: *Larrouturou B.* (ed). Recent advances in combustion modeling. World Scientific, Singapore, 1991. P. 185.
336. *Warnatz J.* Resolution of gas phase and surface chemistry into elementary reactions // 24th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1993. P. 553.
337. *Warnatz J., Bockhorn H., Möser A., Wenz H.W.* Experimental investigations and computational simulations of acetylene-oxygen flames from near stoichiometric to sooting conditions // 19th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1983. P. 197.
338. *Warnatz J., Allendorf M.D., Kee R.J., Coltrin M.E.* A model of hydrogen-oxygen combustion on flat-plate platinum catalyst // *Combust. Flame* 96:393, 1994.
339. *Warnatz J., Chevalier C., Karbach V., Nehse M.* Survey of reactions in the C/H/O system, publication in preparation, 1999.
340. *Weinberg F.J.* The first half-million years of combustion research and today's burning problems // 15th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1975. P. 1.
341. *Weinberg F.J.* Advanced combustion methods. Academic Press, London/Orlando, 1986.
342. *Wersborg B.L., Howard J.B., Williams G.C.* Physical mechanisms in carbon formation in flames // 14th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1973. P. 929.

343. *Westblom U., Aldén M.* Simultaneous multiple species detection in a flame using laser-induced fluorescence // *Appl. Opt.* 28:2592, 1989.
344. *Westbrook C.K., Dryer F.L.* Chemical kinetics and modeling of combustion processes // 18th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981 P. 749.
345. *Williams A.* Combustion of liquid fuel sprays. Butterworth & Co, London, 1990.
346. *Williams F.A.* Combustion theory. Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1984.
347. *Williams W.R., Marks C.M., Schmidt L.D.* Steps in the reaction $H_2 + O_2 = H_2O$ on Pt: OH desorption at high temperature // *J. Chem. Phys.* 96:5922, 1992.
348. *Wilke C.R.* A viscosity equation for gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 18:517, 1950.
349. *Wieschnowsky U., Bockhorn H., Petting F.* Some new observations concerning the mass growth of soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988. P. 343.
350. *Wolfram J.* Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung // *Chemie-Ingenieur-Technik* 44:656, 1972.
351. *Wolfrum J.* Einsatz von Excimer- und Farbstofflasern zur Analyse von Verbrennungsprozessen VDI Berichte 617:301, 1986.
352. *Wolfrum J.* Lasers in Combustion: From basic theory to real devices // 27th Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, in press.
353. *Woods I.T., Haynes B.S.* Active sites in soot growth // B: *Bockhorn H.* (ed). Soot formation in combustion. Springer, Berlin/Heidelberg, 1994.
354. *Xu J., Behrendt F., Warnatz J.* 2D-LIF investigation of early stages of flame kernel development after spark ignition. Proc. COMODIA. JSME, Yokohama, 1994. P. 69.
355. *Yang J.C., Avedisian C.T.* The combustion of unsupported heptane/hexadecane mixture droplets at low gravity // 22nd Symp. (Intl.) Comb., The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988. P. 2037.
356. *Zeldovich Y.B.* The oxidation of nitrogen in combustion and explosions // *Acta Physicochim. USSR* 21:577, 1946.
357. *Zeldovich Y.B.* К теории горения неперемешанных газов // *Zhur. Tekhn. Fiz.* 19:1199, 1949; English: On the theory of combustion of initially unmixed gases // NACA Tech Memo No 1296, 1951.
358. *Zeldovich Y.B., Frank-Kamenetskii D.A.* The theory of thermal propagation of flames // *Zh. Fiz. Khim.* 12:100, 1938.
359. *Zhang Q.L., O'Brien S.C., Heath J.R., Liu Y., Curl R.F., Kroto H.W., Smalley R.E.* Reactivity of large carbon clusters: Spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot // *J. Phys. Chem.* 90:525, 1986.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агломерация частиц сажи 319
Агрегатное состояние вещества 49
Адиабатическая температура пламени 59, 60, 63
Адсорбция 101, 103, 265
— диссоциативная 101
Алканы 7, 144, 145, 146, 276
Алкены 7, 144, 145, 146, 276
Алкины 7
Альдегиды 7
Амины 7
Анализ
— на собственные значения 120, 123
— путей реакций 113, 118, 270
— — — интегральный 118, 119, 120
— — — локальный 118, 119
— чувствительности 113, 115, 116, 149, 270, 287, 293
Анемометрия 16
Арены 7
Атомы 6
— С 6, 24
— Н 6, 20, 24, 50, 84, 144
— О 6, 20, 24, 50, 144
— N 6, 24, 50
Ацетальдегид 7
Ацетилен 7, 50, 56, 308
Ацетон 7
Аэрозольные частицы 258
- Бензол 7, 50, 268, 308
Бета-функция 211, 212, 222, 227, 232
Бомба для калориметрического сжигания 47, 48
Бунзеновская горелка 9, 11, 157
Быстрое горение (дефлаграция) 180, 270
- Вековое уравнение 121
Вихревые движения потока 192
Внутренняя вязкость 193
Вода 10, 50, 84
Водород 6, 20, 24, 50, 84, 144
- Волна давления 180
Воспламенение 5, 118, 133, 164, 168, 169, 170, 173, 255
— гетерогенное 165
— гомогенное 119, 165
— многостадийное 171
— под действием света 164
— принудительное 164
— самовоспламенение 164, 172
Вредные выбросы 287
Вязкая диссипация 222
Вязкость 65, 71, 193
— объемная 187
— смеси средняя динамическая 187
- Газотурбинные двигатели 294
Гетерогенные реакции 170, 266
Гидростатическое давление 187
Глубина
— межмолекулярного потенциала 66, 70
— протекания реакции 55
Горелка Tsuji 154
Горение 5
Горючее 8, 9
Горячие точки 270, 276, 277
Граница раздела 152, 193, 194
- Двигатели
— внутреннего сгорания с искровым зажиганием (двигатель Отто) 9, 12, 24, 174, 178, 194, 267
— дизельные 9, 251
— ракетные 9
— Стирлинга 294
Двуокись углерода 10
Двухстадийное зажигание 273, 274
Дельта-функция Дирака 211
Десорбция 101, 104, 266
Детонация 179
Дефлаграция (быстрое горение) 180, 270
Диаграмма Борги 238

- Дискретизация по пространству 137
 Дискретный метод Галеркина 320
 Диссипативные процессы 193
 Диффузия 65, 72
 Длина Колмогорова 196, 214, 215
 Доплеровская лазерная анемометрия
 16, 17, 18, 19
- Жесткость систем дифференциальных уравнений** 124
- Зависимость констант скорости**
 — — — от давления 96
 — — — от температуры 94
 Задача Стефана 80
 Задержка воспламенения 169, 172, 174, 255, 256, 270, 271, 273, 274
 Зажигание 174
 — искровое 174, 176, 178, 179
 — минимальная энергия зажигания 174, 176, 178
- Закон**
 — Аррениуса 94, 174
 — второго порядка по концентрации 97, 110, 134
 — Ламберта–Бугера–Бера 18
 — Ньютона
 — — для вязкости 71, 75, 187
 — — для теплопередачи 165
 — Фика 37, 40, 72, 75, 187, 188
 — Фурье 37, 40, 69, 75, 167, 187
 — Хагена–Пуазейля 71
- Законы термодинамики** 82
 — — первый 45, 51, 53, 59
 — — второй 51, 53
 — — третий 52
- Интегральный**
 — закон Гаусса 184
 — метод Лагранжа 221
- Интенсивность турбулентности** 12, 245, 246
- Интенсивные переменные** 8, 51
- Исходные компоненты** 241
- Калориметрические измерения** 62
- Калориметры** 47
- Карбоновые кислоты** 7
- КАРС-спектроскопия (когерентная антистоксова рамановская спектроскопия)** 22, 27, 155
- Катализатор селективного каталитического восстановления** 299
- Каталитический дожигатель выхлопных газов** 298
- Каталитическое**
 — горение 101, 266, 297
 — зажигание 105
- Квазистационарное**
 — приближение 108, 109, 123
 — состояние 108, 110, 123, 124
- Кетоны** 7
- Кинематическая вязкость** 73, 165
- Кинетическая теория разреженных газов** 69, 187
- Кислород** 6, 20, 24, 50, 144
- Коагуляция частиц сажи** 310, 316
- Количество вещества** 6
- Коллективное рассеяние** 30
- Компьютерное моделирование** 15
- Конвекция** 42, 72, 153
- Константа скорости** 83
- Корреляция** 200
- Коэффициент**
 — вязкости 71, 72, 74, 75
 — диффузии 38, 72, 73, 74
 — — бинарной 73, 74, 76, 77, 78, 188
 — — многокомпонентной 38, 188
 — — самодиффузии 72
 — — термодиффузии 38, 74
 — прилипания 101, 103
 — температуропроводности 73, 137
 — теплоотдачи 165
 — теплопроводности 69, 70, 72, 74, 75
 — турбулентного обмена 203, 205, 206, 221
 — чувствительности 114, 115, 116
- Краевые эффекты** 34
- Критерии равновесия** 53, 54
- Критическая температура** 8
- Критическое**
 — давление 8
 — число Рейнольдса 193
- Лазерно-индуцированная флюоресценция** 23, 28
- Лазерное рэлеевское рассеяние** 18
- Лазерный фотолиз** 93
- Ламинарная кинематическая вязкость** 206
- Ламинарное диффузионное пламя** 12
- Ламинарные пламена**
 — — предварительно не перемешанной смеси 12, 152, 218, 229
 — — предварительно перемешанной смеси 9, 135
 — — с параллельными потоками 13
 — — с противотоком 13, 153, 225, 229
 — — струйные 157

- Лимитирующие стадии процесса 97, 114
Логнормальное распределение 227
Локальное равновесие 52
Лямбда-датчик (λ -датчик) 299
- Манометры**
— жидкостные 29
— электронные 29
- Масса** 6
— компонента 6
- Массовая**
— доля 6, 39, 74, 159, 160, 202
— скорость 36
— — образования компонента 36
- Масштаб**
— длины турбулентности 245
— — — интегральный 196, 213, 214, 215, 245
— — — Колмогорова 196, 214, 215
— — — Тейлора 215
— турбулентности 213
- Метан** 13, 50, 56, 107, 120, 268
Метастабильная точка 166
Метиламин 286
- Метод**
— измерения скорости потока 16
— лазерно-индуцированной флуоресценции 101, 179
— Ньютона 58
— обращения линий натрия 27, 28, 147
— отбора проб 19, 20, 27
— пробных частиц 17
— селективного некаталитического восстановления NO 299, 300, 302
- Методы измерения концентрации**
— — — газовой хроматографии 93
— — — масс-спектроскопические 27, 28, 93, 147
— — — оптической спектроскопии 93
— — — ЭПР 93
- Механизм**
— Зельдовича образования окислов азота 280
— реакций 107
— Фенимора образования NO 283
- Механика сплошной среды** 5
- Минимальная**
— температура зажигания 176
— энергия зажигания 174
- Модели турбулентности** 203
— — вихрей линейная 213
— — разрушения вихрей 213, 245
— — — ($k-\epsilon$)-модель 205, 206, 213, 215, 222
- Моделирование крупномасштабных вихрей** 213, 221
- Модель**
— Зельдовича 135, 152
— Линдемана 97
— Франк-Каменецкого 136
- Молекулы** 6
Молекулярная масса 6
Молекулярный перенос 33, 65, 209
— — HCN 6
— — H₂O 10, 50, 84
- Молярная**
— масса 35
— скорость образования компонента 35
- Моль вещества** 6
Мономолекулярный распад 97
- Наблюдаемая константа скорости поверхностного роста частиц сажи** 315
Напряжения Рейнольдса 203
Невихревой потенциальный поток 42
Независимые реакции 57
Необратимые процессы 53
Несгоревшие углеводороды 304, 305
Неявные методы решения 125, 140, 141
- Образование**
— полициклических ароматических углеводородов 307, 308
— NO из закиси азота 286
- Объемное расширение** 219
- Озон** 50
- Окисление**
— высокотемпературное 270, 273
— низкотемпературное 272, 275
— сажи 317
— углеводородов 5
- Окислитель** 8, 9
Окислы азота (NO_x) 12, 279
Октан C₈H₁₈ 13, 14, 144, 262
Октановое число топлива 267, 268
- Оптическая диагностика пламен** 15
Острова заселенности 105
Осциллирующие структуры 105
Отрыв турбулентного пламени 230, 231
- Параболическая аппроксимация** 138
Паротурбинные агрегаты (циклы Ренкина и Калина) 294
Парциальная плотность компонента 35
Перемешивание 8, 160, 219
— осевое и радиальное 194
Переходные кривые 98, 99
Переходной процесс 5

- Период индукции 169, 172, 173, 174, 255, 256
- Пламя бунзеновской горелки 9, 11, 157
- Плоское пламя 9
- ламинарное пламя предварительно перемешанной смеси 9, 33
- Плоскость стагнации потока 153
- Плотность
- диффузионного потока 219
- массовая 8
- молярная 8
- Поверхностная концентрация 101, 105
- — активных центров 103
- Поверхностные
- активные центры 101
- реакции 100, 101, 103, 104, 266
- Поверхностный рост частиц сажи 310
- Погасание
- пламени 5, 25, 229, 230, 231, 246, 305, 306
- — на стенках и в зазорах 305, 307
- фронта пламени
- — — в зазоре 305
- — — параллельного стенке 305
- — — перпендикулярного стенке 305, 306
- Полная масса смеси 35
- Полностью турбулентный поток 82
- Поправка Эйкена 75, 76, 78
- Порядок реакции 82, 85
- Потенциал
- Леннарда-Джонса 66, 67, 69, 73
- межмолекулярного взаимодействия 66, 75
- Поток с градиентом скорости 193, 194
- Превращение топливного азота в NO 286
- Предел
- высоких давлений 97
- низких давлений 97
- Пределы
- воспламенения 169, 171, 172, 178
- — первый 172
- — второй 170, 171, 172
- — третий 171, 172
- теплового взрыва 169, 170
- Предэкспоненциальный фактор 94, 96, 104
- Приближение пограничного слоя Прандтля 153
- Приведенные интегралы столкновений 66, 69, 72, 73
- Принцип
- Ле-Шателье 53
- «смешалось-сгорело» 159
- Продукты реакции 6
- Пространственные корреляции 234
- Процесс сажеобразования 304
- Процессы дожигания 294
- Пьезоэлектрические датчики давления 29
- Работа
- гравитационных сил 46
- сил поверхностного натяжения 46
- сил сжатия или растяжения 46, 173
- сил электрического поля 46
- Радикально-цепные реакции 132
- гибель цепи 132, 170, 171
- зарождение цепи 132
- разветвление цепи 132, 133, 170, 173, 271, 272, 273
- распространение цепи 132
- Радикалы 20
- CH 24, 25, 26, 283
- CH₃ 144
- CH₃O 24
- CN 24
- HNO 24
- NH 24
- NO 25, 26
- OH 20, 24, 25, 26, 28, 50, 84, 118
- SH 24
- SO 24
- Разветвленно-цепной механизм 172
- Распределение
- Гаусса 40, 211
- Максвелла-Больцмана по скоростям молекул 65
- Рассеяние света в режиме Ми 18, 19, 29
- Реакторы 93
- проточные 93, 94
- статические 93
- Реакции
- бимолекулярные 91, 92, 93, 96, 171
- гетерогенные 101
- мономолекулярные 91, 96, 99
- тримолекулярные 92, 93, 96, 99, 171, 286
- обратная реакция 84
- прямая реакция 84
- первого порядка 83
- второго порядка 83
- третьего порядка 83
- суммарные 85
- элементарные 84, 91, 93, 107
- Реальный газ 8
- Рециркуляция
- выхлопных газов 294

- горячего газа за плохо обтекаемым телом 238
- топочных газов 294
- Самовоспламенение 100, 168, 174, 178, 256, 257, 270, 271, 272, 273
- Свободная
 - энергия (функция Гельмгольца) 54, 56
 - энтальпия (функция Гиббса) 54, 60
- Свободное плоское ламинарное пламя 11
- СВЧ-разряд 93
- Сдвиговые напряжения 192
- Сдвиг пламени 11, 248
- Сечение рэлеевского рассеяния 19
- Силы
 - Ван-дер-Ваальса 66
 - вязкого трения 194
- Скорость
 - адсорбции
 - звука 180
 - конвективно-диффузионного отвода тепла
 - ламинарного горения 11
 - перемешивания 42, 193, 225, 227
 - потока 11, 16, 17
 - распространения детонационной волны 180
 - распространения пламени 11, 13, 137, 147, 180, 218
 - реакции 82
 - скалярной диссипации 221, 225, 226, 229, 230
- Смесь 10
 - бедная 10, 11, 13, 245, 248
 - богатая 10, 11, 13, 245, 248
 - предварительно не перемешанная 8
 - предварительно перемешанная 8, 10
 - стехиометрическая 10, 11, 13
- Собственные
 - вектора 121, 124, 128
 - значения 121, 124, 128
- Собственный объем молекул 66
- Соотношения Хаусдорфа 296
- Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) 20
- Спирты 7
 - этиловый 7
- Средневзвешенная по плотности величина 200, 201
- Средний
 - доплеровский сдвиг 19
 - расход горючего 197
- Средняя
 - длина свободного пробега молекул 66, 67, 68
 - масса
 - — молекулярная 8
 - — молярная 6
 - мощность 197
 - скорость
 - — массовая 36
 - — молекул 68, 69
 - — образования вредных выбросов 197
- Стандартная
 - энтальпия образования 48, 49, 50
 - энтропия 50
- Стационарная точка 166
 - — неустойчивая 166
 - — устойчивая 166
- Стационарные газовые турбины 9
- Степень
 - неперемешанности смеси 295
 - предварительного перемешивания смеси 232
- Стехиометрические коэффициенты 48, 92, 122
- Столкновительное тушение 25
- Схема Линдемана 98
- Температурная зависимость констант скорости реакции 94
- Тензор давления
- Теория
 - Ми 17
 - мономолекулярных реакций 98
 - Чепмена-Жуге 180
 - Чепмена-Энскога 74
- Тепловой взрыв 168, 171, 172
 - — анализ Семенова 165, 167
 - — анализ Франк-Каменецкого 165, 167, 168
- Тепловой поток 39
- Тепловыделение 5
- Теплоемкость 45, 49
 - при постоянном давлении 50
 - при постоянном объеме 50
- Теплопроводность 26, 65, 69
- Теплота испарения 49
- Теплота реакции 6
- Термоанемометр проволочный 16
- Термодинамика 5, 37, 45, 53, 74
- Термодинамические переменные 60
- Термодиффузионное отношение 78, 79
 - — мультикомпонентное
- Термопары 25
- Термо-ЭДС 26

- Течение
 — ламинарное 9
 — турбулентное 9
 Типы пламен 9
 Турбулентность 9
 Турбулентная кинетическая энергия 205
 Турбулентное
 — горение 192
 — число Дамкелера 240
 — число Карловитца 240
 Турбулентные
 — пламена
 — — предварительно не перемешанной смеси 13, 194, 218, 226, 231, 232
 — — предварительно перемешанной смеси 12, 194, 237
 — потоки 5, 12, 192
 — — реагирующие 192
 Турбулентный перенос 203
 Тушение 224
 — пламени локальное 224
- Углерод 6, 24
 Угол наклона фронта пламени 11
 Удельная энтальпия 36, 59
 Универсальная газовая постоянная 8
 Упрощение механизмов реакций 5, 125
 Упрощенная кинетическая теория газов 69
 Уравнение
 — Ван-дер-Ваальса состояния реального газа 66
 — неразрывности 35
 — переноса функции плотности вероятности 209
 — состояния 8
 — — Ван-дер-Ваальса 8
 — — идеального газа 8, 18, 29, 34, 38, 55
 Уравнения
 — для дисперсии Фавра 221
 — Навье–Стокса 195, 197, 201, 202, 232
 — — для реагирующих потоков 183
 — сохранения 33, 155, 183, 185, 232
 — — массы 36, 155, 184
 — — — полной 35, 184
 — — — компонентов 36, 184, 185, 209
 — — импульса 155, 184, 185
 — — энергии 39, 184, 186
 — теплопроводности Фурье 140
 Усеченные функции Гаусса 211, 232
 Усреднение
 — по ансамблю 198
 — по времени 198
 — по Фавру 198, 200, 208, 221, 222, 227
 Усредненные
 — скорости реакций 206, 207, 208, 213
 — уравнения сохранения Рейнольдса 201, 206, 227
- Фазовая доплеровская методика 30
 Флуктуации скорости 192
 Флуоресцирующие молекулы (NO_2 , NO , CO , ацетон, ацетальдегид) 24
 Флеш-фотолиз 93
 Формула
 — Прандтля для длины перемешивания 203, 204
 — фон Кармана для длины перемешивания 204
 Форсажные камеры реактивных двигателей 194
 Фронт пламени 9, 12, 34, 38, 152, 176
 Функция плотности вероятности 197, 198, 208, 209, 210, 211, 221, 222, 223, 232
 — — — многомерная 209
 — — — одномерная 209, 210, 211
- Химическая
 — кинетика 5
 — реакция 5, 6
 Химический потенциал 54
 Холодные пламена 171
- Цетан 275
 Цианисто-водородная кислота (HCN) 283, 287
- Частичное равновесие 108, 111, 123, 124, 283
 Частота колебаний активной моды 96
 Число
 — Авогадро 6
 — Дамкелера 240
 — Льюиса 136, 220, 230, 248, 253
 — Маха 29
 — Рейнольдса 80, 193, 194, 215
 — — критическое значение 193
 — — турбулентное 215, 238
 Чувствительность 114
 — абсолютная 114
 — относительная 114, 115
- Экстенсивные переменные 8, 51
 Экстинкция лазерного излучения 18
 Электрод поджигающий 174
 Элементный состав смеси 57
 Эмпирические законы 37, 187

- Эмпирическое построение функции
плотности вероятности 209
- Энергия 5
- активации 20, 94, 266
 - кинетическая 186
 - полная 186
 - потенциальная 186
 - потока газа кинетическая 34, 220
 - системы внутренняя 46, 53
- Энтальпия 45, 47, 52, 59
- образования 47, 49
 - реакции 53
 - смеси 36
- Энтропия 45, 52
- реакции 53
- Этан 7, 50, 120, 134
- Этанол 7, 43, 50
- Этен 7
- Этилен 7, 50
- Этим 7
- Эффект
- Доплера 16
 - Дюфо 34, 65, 74, 75, 188
 - Сорэ 38, 65, 74, 75
 - термодиффузии 34
- Эффективная энергия активации 99
- Явления переноса 65
- Явные методы решения 140
- Якобиан системы 124, 128

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Введение, основные определения и явления	5
§ 1.1. Введение	5
§ 1.2. Некоторые основные определения	6
§ 1.3. Основные типы пламен	8
§ 1.4. Задачи	13
Глава 2. Экспериментальное исследование пламен	15
§ 2.1. Измерения скорости	16
§ 2.2. Измерения плотности	18
§ 2.3. Измерения концентрации	19
§ 2.4. Измерения температуры	25
§ 2.5. Измерения давления	29
§ 2.6. Измерения размера частиц	29
§ 2.7. Одновременные измерения	30
§ 2.8. Задачи	31
Глава 3. Математическое описание ламинарных пламен пред- варительно перемешанной смеси	33
§ 3.1. Уравнения сохранения для плоских ламинарных пламен пред- варительно перемешанной смеси	33
§ 3.2. Уравнения тепло- и массопереноса	37
§ 3.3. Описание фронта плоского ламинарного пламени предвари- тельно перемешанной смеси	38
§ 3.4. Задачи	43
Глава 4. Термодинамика процессов горения	45
§ 4.1. Первый закон термодинамики	45
§ 4.2. Стандартные энтальпии образования соединений	47
§ 4.3. Теплоемкость	49
§ 4.4. Второй закон термодинамики	51
§ 4.5. Третий закон термодинамики	52
§ 4.6. Критерии равновесия и термодинамические переменные	53
§ 4.7. Равновесие в газовых смесях; химический потенциал	54
§ 4.8. Определение равновесных составов в газовой фазе	56
§ 4.9. Определение адиабатической температуры пламени	59
§ 4.10. Таблицы термодинамических данных	60
§ 4.11. Задачи	63
Глава 5. Явления переноса	65
§ 5.1. Простая физическая модель процессов переноса	65
§ 5.2. Теплопроводность в газах	69
§ 5.3. Вязкость газов	71

§ 5.4. Диффузия в газах	72
§ 5.5. Термодиффузия, эффект Дюфо, диффузия под действием давления	74
§ 5.6. Сравнение с экспериментом	75
§ 5.7. Задачи	80
Глава 6. Химическая кинетика	82
§ 6.1. Законы скорости и порядок реакции	82
§ 6.2. Соотношение скоростей прямой и обратной реакций	84
§ 6.3. Элементарные реакции, молекулярность реакции	84
§ 6.4. Экспериментальные исследования элементарных реакций	93
§ 6.5. Температурная зависимость констант скорости реакций	94
§ 6.6. Зависимость констант скорости от давления	96
§ 6.7. Поверхностные реакции	100
§ 6.8. Задачи	106
Глава 7. Механизмы реакций	107
§ 7.1. Характеристики механизмов реакций	107
§ 7.2. Анализ механизмов реакций	113
§ 7.3. Жесткость систем дифференциальных уравнений	124
§ 7.4. Упрощение механизмов реакций	125
§ 7.5. Радикально-цепные реакции	132
§ 7.6. Задачи	134
Глава 8. Ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси	135
§ 8.1. Анализ распространения пламени Зельдовича	135
§ 8.2. Численное решение уравнений сохранения	137
§ 8.3. Структуры пламен	143
§ 8.4. Скорости распространения пламени	147
§ 8.5. Анализ чувствительности	149
§ 8.6. Задачи	150
Глава 9. Ламинарные пламена предварительно не перемешанной смеси (ламинарные диффузионные пламена)	152
§ 9.1. Пламена предварительно не перемешанной смеси с противотоком	153
§ 9.2. Ламинарные струйные пламена предварительно не перемешанной смеси	157
§ 9.3. Пламена предварительно не перемешанной смеси с быстрыми химическими реакциями	159
§ 9.4. Задачи	163
Глава 10. Процессы воспламенения	164
§ 10.1. Тепловой взрыв: анализ Семенова	165
§ 10.2. Тепловой взрыв: анализ Франк-Каменецкого	167
§ 10.3. Самовоспламенение: пределы воспламенения	168
§ 10.4. Самовоспламенение: время задержки воспламенения	172
§ 10.5. Зажигание, минимальная энергия зажигания	174
§ 10.6. Искровое зажигание	178
§ 10.7. Детонация	179
§ 10.8. Задачи	181
Глава 11. Уравнения Навье–Стокса для трехмерных реагирующих потоков	183
§ 11.1. Уравнения сохранения	183

§ 11.2.	Эмпирические законы	187
§ 11.3.	Приложение: некоторые определения и законы векторного и тензорного анализа	189
§ 11.4.	Задачи	190
Глава 12.	Турбулентные реагирующие потоки	192
§ 12.1.	Некоторые фундаментальные явления	192
§ 12.2.	Прямое численное моделирование	195
§ 12.3.	Концепции моделирования турбулентности: функции плотности вероятности	197
§ 12.4.	Концепции моделирования турбулентности: усреднение по времени и усреднение по Фавру	198
§ 12.5.	Усредненные уравнения сохранения	201
§ 12.6.	Модели турбулентности	202
§ 12.7.	Усредненные скорости реакций	206
§ 12.8.	Модели разрушения вихрей	213
§ 12.9.	Моделирование крупномасштабных вихрей	213
§ 12.10.	Масштабы турбулентности	213
§ 12.11.	Задачи	216
Глава 13.	Турбулентные пламена предварительно не перемешанной смеси	218
§ 13.1.	Пламена предварительно не перемешанной смеси с равновесной химией	219
§ 13.2.	Химические процессы, протекающие с конечной скоростью в предварительно не перемешанной смеси	223
§ 13.3.	Погасание пламени	229
§ 13.4.	Моделирование турбулентных пламен предварительно не перемешанной смеси с использованием формализма функции плотности вероятности	232
§ 13.5.	Задачи	235
Глава 14.	Турбулентные пламена предварительно перемешанной смеси	237
§ 14.1.	Классификация пламен предварительно перемешанной смеси	238
§ 14.2.	Модели микроламинарного пламени	240
§ 14.3.	Скорость распространения турбулентного пламени	244
§ 14.4.	Погасание пламени	246
§ 14.5.	Другие модели турбулентного горения предварительно перемешанной смеси	248
§ 14.6.	Задачи	249
Глава 15.	Горение жидких и твердых топлив	251
§ 15.1.	Горение капель и аэрозолей	251
§ 15.2.	Горение угля	264
Глава 16.	Низкотемпературное окисление, «стук» в двигателях	267
§ 16.1.	Основные явления	267
§ 16.2.	Высокотемпературное окисление	270
§ 16.3.	Низкотемпературное окисление	272
§ 16.4.	Повреждения, вызываемые стуком в двигателях	276
§ 16.5.	Задачи	277
Глава 17.	Образование окислов азота	279
§ 17.1.	Термический путь образования NO (образование NO по механизму Зельдовича)	280

§ 17.2. Быстрое образование NO (образование NO по механизму Фенимора)	283
§ 17.3. Образование NO из закиси азота	286
§ 17.4. Превращение топливного азота в NO	286
§ 17.5. Уменьшение выхода NO за счет модификации процесса горения	293
§ 17.6. Каталитическое горение	297
§ 17.7. Уменьшение выхода NO за счет процессов дожигания	298
Глава 18. Образование углеводородов и сажи	304
§ 18.1. Несгоревшие углеводороды	304
§ 18.2. Образование полициклических ароматических углеводородов	307
§ 18.3. Феноменологические подходы к процессу сажеобразования . .	310
§ 18.4. Численное моделирование процесса сажеобразования	314
Цитированная литература	322
Предметный указатель	341

Научное издание

ВАРНАТЦ Юрген
МААС Ульрих
ДИББЛ Роберт

**ГОРЕНИЕ. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ,
МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТЫ, ОБРАЗОВАНИЕ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Редактор *О.А. Пенина*
Оригинал-макет: *Горбачев Д.В.*
Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

ЛР № 071930 от 06.07.99. Подписано в печать 28.05.03.
Формат 60x90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 22. Уч.-изд. л. 24,5. Заказ № 1237.

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997 Москва, Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru

Отпечатано с диапозитивов
в ОАО «Чебоксарская типография № 1».
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15.

ISBN 5-9221-0438-1



9 785922 104388