

ПРИВЕДЕННАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЕТОНАЦИОННОГО СГОРАНИЯ ОДНО- И МНОГОТОПЛИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

П.А. Фомин

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН
630090, Новосибирск, Россия*

Модель кинетики для однотопливной углеводородо-воздушной смеси. Рассмотрены смеси вида $C_nH_m + a_1O_2 + a_2N_2 + a_3Ar + a_4H_2O$, где C_nH_m - углеводородное горючее (например, метан, керосин, циклогексан). Предлагаемая модель является двухстадийной. Первая стадия – период индукции, вторая стадия – зона основного тепловыделения.

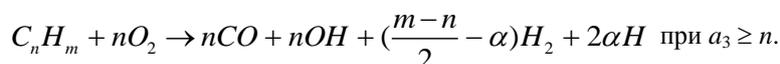
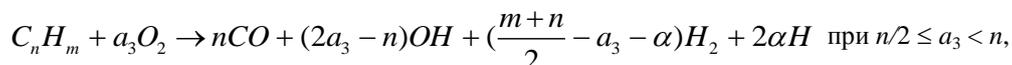
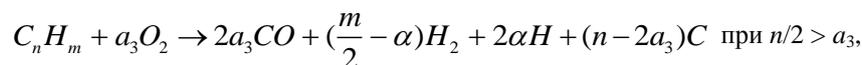
Для расчета длительности периода индукции используется формула: $Y = \int_0^{t_i} \frac{dt}{\tau_i}$, где

τ_i – величина периода индукции при постоянных параметрах, вычисляемая по формуле Аррениуса, константы которой полагаются известными. В начале периода индукции $Y = 0$, а в конце периода индукции (в момент времени $t = t_i$) $Y = 1$.

Реальные многостадийные процессы, проходящие во время периода индукции, заменяются брутто-реакцией, которая удовлетворяет следующим условиям.

Рост температуры (и, соответственно, суммарное тепловыделение химических реакций) к моменту окончания периода индукции много меньше максимально возможного теплового эффекта, соответствующего полной рекомбинации продуктов реакции с образованием молекул CO_2 и H_2O . Выполнение этого условия гарантирует, что тепловой эффект брутто-реакции будет существенно меньше и теплового эффекта в плоскости Чепмена-Жуге детонационной волны.

Во время периода индукции происходят химические реакции, связанные с появлением и ростом количества активных центров и развалом молекул углеводородного горючего. К моменту окончания периода индукции все молекулы углеводорода разлагаются. При этом полагается, что каждая молекула углеводородного горючего в смеси $C_nH_m + aO_2$ во время периода индукции рано или поздно испытывает следующие химические превращения:



Величина α подбирается из условия малости теплового эффекта брутто-реакции по сравнению с максимально возможным тепловым эффектом. При превышении общего количества атомов углерода над общим числом атомов кислорода ($n/2 > a_3$), атомы углерода, которым не хватает атомов кислорода для образования CO , в конце периода индукции находятся в свободном состоянии (газообразном или конденсированном (в ви-

де микрочастиц сажи); это зависит от температуры смеси).

Пусть монотонно уменьшающаяся величина β - мольная доля молекул углеводорода, которые еще не претерпели химическое превращение к моменту времени t ($t \leq t_i$); $t = 0, \beta = 1$; $t = t_i, \beta = 0$. Рассчитывая β по формуле $\beta = I - Y$ и воспользовавшись приведенными выше уравнениями брутто-реакций можно по алгебраическим формулам определить детальный химический состав газовой смеси в любой момент времени, и, соответственно, молярную массу и внутреннюю энергию газа.

В момент истечения периода индукции рассматриваемая смесь начинает соответствовать предположениям модели кинетики [1-3], формулы которой будут использованы для описания химической реакции в зоне основного тепловыделения. Молярная масса газа рассчитывается по кинетическому уравнению

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \frac{\rho^2}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{max}}\right)^2 - AT^{3/4} (1 - \exp(-\Theta/T))^{3/2} \rho \left(\frac{\mu}{\mu_{min}} - 1\right) \exp(-E/\mathfrak{R}T),$$

а величина внутренней энергии вычисляется по алгебраическим уравнениям

$$U(T, \mu) = U_{therm}(T, \mu) + U_{chem}(\mu),$$

$$U_{therm}(T, \mu) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1\right) \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] \frac{\mathfrak{R}T}{\mu},$$

$$U_{chem}(\mu) = E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{min}} \right),$$

где ρ , T и μ - плотность, температура и молярная масса газовой смеси; \mathfrak{R} - универсальная газовая постоянная; μ_a , μ_{min} , μ_{max} - молярные массы газа в атомарном, предельно диссоциированном и рекомбинированном состояниях; A и K_+ - константы скоростей диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции; θ - эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул; E - средняя энергия диссоциации продуктов реакции; U - полная внутренняя энергия газа, U_{therm} и U_{chem} - термодинамическая и химическая части U ; t - время.

Таким образом, после окончания периода индукции (в зоне основного тепловыделения детонационной волны) детальный химический состав смеси не вычисляется, а молярная масса газа рассчитывается с помощью одного обыкновенного дифференциального уравнения. Для расчета показателя адиабаты, внутренней энергии смеси и теплового эффекта химической реакции (в зависимости от молярной массы, давления и температуры) предложены явные алгебраические формулы [4].

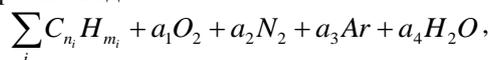
Модель кинетики описывает и состояние химического равновесия ($d\mu/dt = 0$). В этом случае молярная масса газа, показатель адиабаты, внутренняя энергия смеси и тепловой эффект химической реакции как функции давления и температуры рассчитываются по явным алгебраическим формулам [6].

Константы предложенной модели кинетики имеют четкий физический смысл. Модель проста (она включает в себя явные алгебраические формулы и одно дифференциальное уравнение для описания зоны основного тепловыделения). Модель позволяет существенно сократить объем численных расчетов и упростить анализ полученных результатов по сравнению с моделями детальной химической кинетики, включающими в себя громоздкие системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений. В то же время предложенная модель обладает высокой точностью. Параметры волны Чепмена-Жуге (скорость, давление и температура), рассчитанные по предложенной модели, лишь на несколько процентов отличаются от соответствующих значений, рассчитанных с учетом детальной системы химического равновесия. Модель согласована со вторым началом

термодинамики и удовлетворяет принципу Ле-Шателье, позволяя описывать сдвиг химического равновесия.

Верификация модели на примере метано-воздушных смесей. Предложенная модель кинетики была использована для двумерного численного расчета многофронтной структуры детонационной волны в метаносодержащих смесях [5, 6]. В расчетах получена нерегулярная ячеистая структура волны со всеми основными особенностями, наблюдаемыми в эксперименте. Результаты расчета размера детонационной ячейки хорошо соответствуют экспериментальным данным. Наконец, результаты расчета параметров волны Чепмена-Жуге, выполненные с учетом предложенной модели хорошо соответствуют результатам расчетов, проведенных с использованием детальных уравнений химического равновесия. Все это подтверждает высокую точность предложенной модели кинетики для расчета параметров и структуры детонационных волн в метаносодержащих смесях.

Модель кинетики для многотопливных смесей. Рассматривается смесь нескольких углеводородных горючих вида:



где $C_{n_i} H_{m_i}$ - i -ое углеводородное горючее. Как и в модели для одного горючего, рассматриваются индукционная стадия и стадия основного тепловыделения.

Расчет величины периода индукции производится по алгоритму, предложенному в работе [7]. Константы формулы Аррениуса для смеси каждого отдельного горючего с окислителем полагаются известными. Во время периода индукции каждое горючее претерпевает химические превращения, соответствующие своей брутто-реакции, которая записывается по аналогии с брутто-реакцией для одного горючего, при этом вместо a_1 используется величина: $a_1 n_i / \sum_i n_i$. После окончания периода индукции используется

то же кинетическое уравнение для расчета молярной массы газа и те же формулы для расчета внутренней энергии, что и в случае одного горючего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта 17-03-01351).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nikolaev Yu.A.** Model of the kinetics of chemical reactions at high temperatures. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 1978. Vol. 14, No. 4. P. 468-471.
2. **Nikolaev Yu.A., Fomin P.A.** Analysis of equilibrium flows of chemically reacting gases. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 1982. Vol. 18, No. 1. P. 53-58.
3. **Nikolaev Yu.A., Zak D.V.** Agreements of models of chemical reactions in gases with the second law of thermodynamics. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 1988. Vol. 24, No. 4. P. 461-464.
4. **Fomin P.A., Chen J.-R.** Effect of chemically inert particles on parameters and suppression of detonation in gases. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2009. Vol. 45, No. 3. P. 303-313.
5. **Fomin P.A., Trotsyuk A.V., Vasil'ev A.A.** Approximate model of chemical reaction kinetics for detonation processes in mixture of CH₄ with air. // Combustion Science and Technology, 2014. Vol. 186, No. 10-11. P. 1716-1735.
6. **Trotsyuk A.V., Fomin P.A., Vasil'ev A.A.** Numerical study of cellular detonation structures of methane mixtures. // J. Loss Prevention in the Process Industries, 2015. Vol. 36. P. 394-403.
7. **Vasil'ev A.A.** Ignition delay of multifuel mixtures. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2007. Vol. 43, No. 3. P. 282-285.